

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/065489 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 101/00, C08K 3/22, H01B 3/00, 3/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/017000

(22) 国際出願日: 2003年12月26日 (26.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-16741 2003年1月24日 (24.01.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 板倉 圭助 (ITAKURA,Keisuke) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 金田 功 (KANADA,Isao) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK

株式会社内 Tokyo (JP). 千葉 郁華 (CHIBA,Ikuka) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 井上 正良 (INOUE,Masayoshi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 小澤 水緒 (OZAWA,Mio) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 車 声雷 (CHE,Shenglei) [CN/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大場 充 (OBA,Mitsuru); 〒101-0032 東京都千代田区岩本町1丁目4番3号 KMビル8階 大場国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガイドの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

WO 2004/065489 A1

(54) Title: COMPOSITE DIELECTRIC MATERIAL AND SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 複合誘電体材料および基板

(57) Abstract: The oxide of a transition metal element having at least two valences of less than four is allowed to be contained in spherical dielectric ceramic powder. A composite dielectric material using this dielectric ceramic powder can deliver a resistivity as high as at least $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ without compromise in dielectric characteristics.

(57) 要約: 球状の誘電体セラミックス粉末に、4より小さい価数を少なくとも2以上もつ遷移金属元素の酸化物が含有されるようにした。この誘電体セラミックス粉末を用いた複合誘電体材料によれば、良好な誘電特性を保つつ、電気抵抗率を $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上という高い値とすることが可能となる。

明細書

複合誘電体材料および基板

5 技術分野

本発明は、高周波帯域での使用に好適な複合誘電体材料および基板に関する。

背景技術

近年、通信情報の急増に伴い、通信機の小型化、軽量化および高速化が強く
10 望まれている。特に、デジタル携帯電話等の携帯型端末や自動車電話による移動体通信ならびに衛星通信の分野では、使用される電波の周波数帯域はメガからギガHz帯（以下、「GHz帯」という）の高周波帯域のものとなっている。

使用される通信機器の急速な発展の中で、筐体および基板、電子素子の小型化、高密度実装化が図られている。しかしながら、高周波帯域に対応した通信機器
15 の小型化、軽量化をより一層推進するためには、通信機器に使用される基板等の材料はGHz帯において高周波伝送特性が優れた（誘電損失が小さい）ものでなければならない。

ここで、誘電損失は周波数と基板の誘電率 ϵ と誘電正接（以下 $\tan\delta$ と記載する）の積に比例する。よって、誘電損失を小さくするためには基板の $\tan\delta$ を小さくしなければならない。また、基板中では電磁波の波長が $1/\sqrt{\epsilon}$ に短縮されるため、誘電率 ϵ が大きい程基板の小型化が可能である。

以上のことから高周波帯域で使用される小型の通信機器、電子機器、情報機器に用いる回路基板には、誘電率 ϵ が高く、かつ $\tan\delta$ が小さい材料特性が要求されている。

25 このような回路基板の材料としては、無機材料として誘電体セラミックス材料（以下、誘電体セラミックス材料を「誘電体材料」という）、有機材料としてフッ素樹脂等が用いられている。ところが、誘電体材料からなる基板は、誘電率 ϵ 、 $\tan\delta$ の特性は優れているが寸法精度、加工性に難点があり、脆いた

め欠けや割れが生じやすいという問題点があった。他方、樹脂等の有機材料からなる基板は、成形性及び加工性に優れ t a n δ も小さいという利点はあるが、誘電率 ϵ が小さいという問題があった。このため、近年、両者の利点を有する基板を得るため、有機材料と無機材料の複合体として樹脂材料中に誘電体材料 5 を混合してなる複合基板が提案されている（例えば特許第 2617639 号公報等参照）。

こうした複合基板の登場に伴い、樹脂材料に対する分散性、充填性に優れた誘電体材料が要求されている。ここで、分散性とは、誘電体粉末が樹脂材料中に分散する程度をいい、樹脂材料中に誘電体粉末がより均一に分散することが 10 望ましい。また充填性とは、誘電体粉末が樹脂材料中に充填される量をいい、より多く樹脂材料中に充填されると誘電率を大きくすることができる。

樹脂材料に対する分散性、充填性を確保するための一つの要素として、粉末の粒径がある。例えば、沈殿法のように液相から製造された粉末は微細すぎて樹脂材料に対する分散性、充填性を確保することができない。また、いわゆる 15 粉碎粉末は、原料を混合し、乾燥後仮焼きした後ボールミル等の粉碎装置によって粉碎し、さらに乾燥装置によって乾燥後、気流粉碎装置等の粉碎機によって微粉碎して得ることができる。しかしながら、粉碎粉末は粒子の形態が不定形となり、樹脂材料に対する分散性、充填性を確保することができない。つまり、樹脂材料に対する分散性、充填性を確保するための他の要素として、粒子 20 の形態がある。この粒子の形態に着目した先行技術として、特開 2002-158135 号公報がある。特開 2002-158135 号公報では、形状（投影形状）が円、扁平円、または橢円形である誘電体を樹脂中に分散した複合誘電体材料およびこれを用いた電子部品が開示されている。より具体的には、特開 2002-158135 号公報には、投影形状が円である誘電体として平均 25 粒径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、球形度が $0.9 \sim 1.0$ であるものを用いるとの記載がある。なお、本願明細書中において、粉末とは粒子の集合を意味しており、粒子の集合体として粉末と呼ぶのが適当と判断される場合には「粉末」といい、粉末を構成する単位としての「粒子」と呼ぶのが適当と判断される場合には粒

子ということにする。しかし、その基本単位が共通であるから、その実態に差異がない場合があることは言うまでもない。したがって、「粉末」および「粒子」のいずれの表現を用いることができる場合がある。

上記した特許第 2617639 号公報では、誘電体材料として高誘電率の酸化チタン粒子を選択し、この酸化チタン粒子の表面に無機水酸化物および／または無機酸化物からなる無機コーティングが施されている粒子を樹脂中に分散させることによって、樹脂材料に対する分散性を確保することを提案している。

しかしながら、特許第 2617639 号公報に記載の複合誘電体材料を用いて作製された基板は、高周波（特に、100MHz 以上）帯域における $\tan \delta$ が大きいという問題がある。今後も使用周波数帯はどんどん高周波帯域へ移行していくことを考慮すると、GHz 帯の高周波帯域においても、高い誘電率 ϵ および低い $\tan \delta$ 、つまり高い Q 値（ここで、Q は $\tan \delta$ の逆数であり、 $Q = 1 / \tan \delta$ ）を得ることができる複合誘電体材料が望まれる。

一方、上記した特開 2002-158135 号公報に記載の複合誘電体材料を用いた場合には、基板のパターンが複合誘電体材料を充填しにくい形状であっても、充填性がよいという利点がある。しかしながら、特開 2002-158135 号公報に記載の複合誘電体材料は、樹脂材料と誘電体材料の合計を 100% とした場合に、誘電体材料の含有量が 30% 以上になると、急激に電気抵抗率が低下してしまうという問題がある。複合誘電体材料を用いて基板を作製する際には、高い誘電率 ϵ および低い $\tan \delta$ 、つまり高い Q 値が求められることは上述の通りである。そして、複合誘電体材料において高い誘電率 ϵ を得るために誘電体材料の含有量を少なくとも 30% 以上にする必要があるが、特開 2002-158135 号公報に記載の複合誘電体材料では、誘電率 ϵ を高めるために誘電体材料の含有量を増やすと電気抵抗率が低下してしまうのである。

そこで本発明は、高い誘電率 ϵ 、低い $\tan \delta$ および高い電気抵抗率を兼ね備えた複合誘電体材料を提供することを課題とする。また本発明は、上記特性を兼ね備えるとともに、成形性及び加工性に優れ、小型機器への対応が容易な

複合誘電体材料およびこれを用いた基板を提供することを課題とする。

発明の開示

上記課題を解決するために、本発明者が様々な検討を行ったところ、球状の誘電体セラミックス粉末に、複数の価数を有する遷移金属元素の酸化物を含有させることが、電気抵抗率を向上させる上で極めて有効であることを知見した。すなわち、本発明は、樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される略球形の誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、誘電体セラミックス粉末はBaO-R₂O₃-TiO₂系（R：希土類元素、R₂O₃：希土類元素の酸化物）で5あり、かつ、誘電体セラミックス粉末には、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物が含有されていることを10特徴とする複合誘電体材料を提供する。

また、誘電体セラミックス粉末としては、例えば粒子の球状度が0.8～1のもの、望ましくは球状度が0.85～1のものを用いることができる。

15 誘電体セラミックス粉末としてBaO-R₂O₃-TiO₂系のものを用いると、高周波における誘電率を向上させる上で有効である。ここで、誘電体セラミックス粉末がBaO-R₂O₃-TiO₂系である場合には、Tiの価数は4となる。Tiの酸化物は酸素空位が生じやすく、n型半導体になりやすい。そこで、この空位を埋めやすく、価数の変動が可能な添加物を入れることにより、20電気抵抗率を向上させることができる。この点に着目して、略球形の誘電体セラミックス粉末に、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物を含有させることにより、複合誘電体材料の電気抵抗率を向上させるというのが本願の特徴である。ここで、価数を複数とりうる元素を対象としているのは、こうした元素は酸化または還元の際に価数の変25動が生じやすく、酸素空位を埋めやすいためである。

4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素としては、例えばMn, Cr, Fe, Co, Ni, Cuが挙げられるが、なかでも、MnおよびCrが好ましい。Mnは2～4、6、7という5つの価数

をとることができ、しかも、値数が2または3のときに安定な元素であるため、アクセプターとして有効に機能する。同様の理由で、2～4、6という4つの値数をとることができるCrも、略球形の誘電体セラミックス粉末に含有させるべき元素として好ましい。

5 ここで、誘電体セラミックス粉末の望ましい組成は、BaO: 6. 67～2.67 mol%、R₂O₃: 6. 67～26. 67 mol%、TiO₂: 61. 66～76. 66 mol%である。

また、複合誘電体材料を作製する際に、誘電体セラミックス粉末の比表面積が1. 2 m²/g以下(0を含まず)と小さくなると電気抵抗率が減少してしまう。この不具合を解消すべく本発明者が検討を行ったところ、誘電体セラミックス粉末にMn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物から選択される少なくとも1種の酸化物を含有させることによって、誘電体セラミックス粉末の比表面積が小さい場合であっても電気抵抗率の低下を抑制することができることを知見した。すなわち、本発明は、樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、誘電体セラミックス粉末は、Mn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物から選択される少なくとも1種の酸化物(以下、Mn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物を総称して「Mn酸化物等」ということがある)を含有し、かつ比表面積が1. 2 m²/g以下(0を含まず)であることを特徴とする複合誘電体材料を提供する。

上述した酸化物のなかでは、Mn酸化物が特に好ましい。複合誘電体材料中にMn酸化物を含有させる場合には、Mn酸化物の含有量をMnO換算で0. 12 wt%以下(0を含まず)とすることが望ましい。この範囲でMn酸化物を含有させることによって、良好な誘電特性を保ちつつ、電気抵抗率を1. 0 × 10¹² Ω cm以上、さらには1. 0 × 10¹³ Ω cm以上という高い値とすることが可能となる。

Mn酸化物のより望ましい含有量は0. 01～0. 1 wt%である。

また、本発明の複合誘電体材料において、誘電体セラミックス粉末を、その粒子の球状度が0.8～1であるものとすることにより、樹脂に対する誘電体セラミックス粉末の充填性が向上する。

本発明の複合誘電体材料において、誘電体セラミックス粉末の平均粒径が0.5～1.0μmであることが望ましい。

本発明の複合誘電体材料によれば、誘電率 ϵ が10以上（測定周波数：2GHz）、かつQ値が300以上（測定周波数：2GHz）という特性を得ることができる。

さらに、本発明の複合誘電体材料では、樹脂材料と誘電体セラミックス粉末との合計を100v o 1%としたとき、誘電体セラミックス粉末の含有量を40v o 1%以上70v o 1%以下とする。Mn酸化物等を誘電体セラミックス粉末に含有させることによって、誘電体セラミックス粉末の含有量が40v o 1%以上となった際にも電気抵抗率の低下を抑制することができる。

さらにまた、本発明の複合誘電体材料における樹脂材料としては、ポリビニルベンジルエーテル化合物が好ましい。ポリビニルベンジルエーテル化合物は、他の樹脂材料と比較して、誘電率 ϵ が低く、Q値が高いという優れた電気特性を有する（ $\epsilon = 2.5$ 、 $Q = 260$ ）。よって、本発明における樹脂材料としてポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた場合には、誘電特性が良好な複合誘電体材料を得ることができる。

また、本発明は、樹脂材料と、誘電体セラミックス粉末との混合物からなる基板であって、誘電体セラミックス粉末は略球形であり、樹脂材料と誘電体セラミックス粉末との合計を100v o 1%としたとき、誘電体セラミックス粉末の含有量が40v o 1%以上70v o 1%以下であるとともに、複合誘電体材料の電気抵抗率は $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上であることを特徴とする基板を提供する。こうした特性を有する基板は、例えばMn酸化物等を含有する誘電体セラミックス粉末を樹脂と混合することによって得ることができる。

さらに本発明は、その表面に突起を有する基材と、当該突起が形成された基材を被覆する複合誘電体材料とからなる基板を提供することができる。この基

板において、複合誘電体材料は、樹脂材料と、この樹脂材料と混合される、Mn酸化物を含有しつゝ略球形の誘電体セラミックス粉末とを含むものとすることができます。なお、略球形の誘電体セラミックス粉末としては、例えば球状度が0.8～1のものを用いることができる。

5 上述した本発明の基板は、電子部品用として用いることができ、特にGHz帯で用いられる電子部品用基板として好適である。

本発明の基板は、誘電率 ϵ が10以上（測定周波数：2GHz）、かつQ値が300以上（測定周波数：2GHz）という特性を示す。

10 図面の簡単な説明

第1図は球状粉末の製造工程を示すフローチャート、第2図は誘電体セラミックス量の変動に伴う電気抵抗率の変化を示すグラフ、第3図はポリビニルベンジルエーテル化合物の化学式を示す図、第4図は第3図の式（1）で表される化合物の具体例を示す図、第5図は第1実験例（アニール温度：1100°C）で添加した添加剤の種類、第1実験例で得られた複合誘電体材料の誘電特性等を示す図表、第6図は第1実験例（アニール温度：1150°C）で添加した添加剤の種類、第1実験例で得られた複合誘電体材料の誘電特性等を示す図表、第7図は第2実験例で作製した複合誘電体材料の電気抵抗率を示すグラフ、第8図（a）は第2実験例で作製した複合誘電体材料の誘電率 ϵ （2GHz）を示すグラフ、第8図（b）は第2実験例で作製した複合誘電体材料のQ値を示すグラフ、第9図（a）は仮焼粗粉碎粉末の粒度分布を示すグラフ、第9図（b）は微粉碎粉末の粒度分布を示すグラフ、第9図（c）はスプレー顆粒の粒度分布を示すグラフ、第10図（a）は溶融粉末の粒度分布を示すグラフ、第10図（b）は解碎粉末の粒度分布を示すグラフ、第11図は第2実験例（アニール温度：1100°C）におけるMnCO₃の添加量に伴う誘電特性および電気抵抗率の変動を示す図表、第12図は第2実験例（アニール温度：1150°C）におけるMnCO₃の添加量に伴う誘電特性および電気抵抗率の変動を示す図表、第13図は第3実験例で用いた誘電体セラミックス粉末の組成および比表

面積、第3実験例で作製した複合誘電体材料の電気抵抗率等を示す図表、第14図は比表面積と電気抵抗率の関係を示すグラフ、第15図(a)は破碎粉末を用いた基板の断面を模式的に示す図、第15図(b)は球状粉末を用いた基板の断面を模式的に示す図、第16図は第4実験例で作製した基板の誘電特性5および絶縁抵抗を示す図表である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態について説明する。

本発明の複合誘電体材料は、樹脂材料と混合される略球形の誘電体セラミックス粉末に、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物が含有されていることを一つの特徴としている。

誘電体セラミックス粉末としては、例えば、チタン酸バリウム系、チタン酸鉛系、チタン酸ストロンチウム系、二酸化チタン系の酸化物を挙げることができる。なかでも、チタン酸バリウム系の誘電体セラミックス粉末が好ましい。特に、 $BaO - R_2O_3 - TiO_2$ 系 (R : 希土類元素、 R_2O_3 : 希土類元素の酸化物) でタングステンプロンズ構造を示す常誘電体セラミックス粉末は、高周波で良好な誘電体特性を示すため好ましい。ここで、希土類元素Rとは、Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLu) から選択される少なくとも1種の元素である。なかでも、Ndは資源的に豊富で比較的安価であることから、希土類元素Rとしての主成分をNdとすることが好ましい。

誘電体セラミックス粉末として $BaO - R_2O_3 - TiO_2$ 系のものを用いる場合には、最終組成で BaO : 6.67 ~ 21.67 mol %, R_2O_3 : 6.67 ~ 26.67 mol %, TiO_2 : 61.66 ~ 76.66 mol %、となるように配合することが望ましい。また、 $BaO - R_2O_3 - TiO_2$ 系の組成に、適宜Bi, Zr, Ta, Ge, Li, B, Mg等の酸化物を加えてもよい。Biを添加することにより、温度特性が改善されるとともに誘電率 ϵ が向上する。また、Zr, Ta, Ge, Li, B, Mgは温度特性を改善する上で有効であ

る。

次に、誘電体セラミックス粉末に含有される、特有の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物について説明する。このような遷移金属元素の酸化物としては、例えばMn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物等が挙げられる。以下に示すように、Mn、Cr、Fe、Co、NiおよびCuはいずれも複数の価数をとりうる元素である。つまり、これらの元素はいずれも4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ。

Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Mn⁶⁺, Mn⁷⁺
 10 Cr²⁺, Cr³⁺, Cr⁴⁺, Cr⁶⁺
 Fe²⁺, Fe³⁺
 Ni²⁺, Ni³⁺
 Cu²⁺, Cu³⁺

Mn等の元素は、酸化物または炭酸塩粉末として準備される。後述するように、Mn等の元素は、母材となる誘電体セラミックス粉末を球状化する前に添加されるが、母材が酸化物であるため、Mn等の元素も溶融時に酸化してしまう。よって、Mn等の元素は最終的に酸化物として、誘電体セラミックス粉末に含有されることとなる。

複合誘電体材料におけるMn酸化物の含有量はMnO換算で0.12wt%以下（Oを含まず）とする。同様に、Cr酸化物の含有量、Fe酸化物の含有量、Co酸化物の含有量、Ni酸化物の含有量、およびCu酸化物の含有量はそれぞれ以下のように設定すればよい。

Cr酸化物の含有量：Cr₂O₃換算で0.12wt%以下（Oを含まず）
 Fe酸化物の含有量：Fe₂O₃換算で0.12wt%以下（Oを含まず）
 25 Co酸化物の含有量：Co₃O₄換算で0.12wt%以下（Oを含まず）
 Ni酸化物の含有量：NiO換算で0.12wt%以下（Oを含まず）
 Cu酸化物の含有量：CuO換算で0.12wt%以下（Oを含まず）
 この範囲でMn酸化物等を含有させることで、高い誘電特性を維持しつつ、

電気抵抗率を向上させることができる。特に、複合誘電体材料中におけるMn酸化物等の含有量を0.01～0.1wt%以下とした場合には、複合誘電体材料の電気抵抗率を $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上とすることができる。なお、このMn酸化物等の含有量は、焼成後のMn, Cr等の含有量から求められる換算値である。

Mn酸化物等を含有する本発明の誘電体セラミックス粉末は、粒子の球状度が0.8～1と真球に近い形状を有する。以下、第1図を用いて、こうした球状の誘電体セラミックス粉末を得るのに好適な方法について説明する。なお、本発明において、以下に説明する方法以外の方法を用いて球状の誘電体セラミックス粉末を得ることももちろん可能である。

第1図は、本発明に係る球状の誘電体セラミックス粉末の製造工程を示すフローチャートである。

第1図に示すように、本実施の形態では、秤量工程（ステップS101）、混合・乾燥工程（ステップS103）、仮焼成工程（ステップS105）、微粉碎工程（ステップS107）、スラリー化工程（ステップS109）、造粒・球状化工程（ステップS111）、アニール工程（ステップS113）および凝集解碎工程（ステップS115）を経ることによって、遷移金属元素の酸化物を含有する球状の誘電体セラミックス粉末が作製される。以下、各工程について詳述する。

まず、秤量工程（ステップS101）において、原料粉末を秤量する。例えば、BaO-R₂O₃-TiO₂系の組成を有し、かつMn酸化物を含有する誘電体セラミックス粉末を最終的に得たい場合には、原料粉末としてBaO、R化合物（例えば2Nd(OH)₃）、TiO₂、MnCO₃をそれぞれ秤量する。

続く混合・乾燥工程（ステップS103）では、秤量工程（ステップS101）で秤量した各原料粉末に分散剤を添加し、ボールミル等を用いて混合する。なお、分散剤の添加量は、出発原料粉末の合計量に対し、固形分で0.1～0.3wt%程度とすればよい。分散剤が添加された混合物をバット等に載置し、10～40時間ほど乾燥させた後、仮焼成工程（ステップS105）に進む。

仮焼成工程（ステップS105）では、分散剤が添加された混合材料を1100～1400℃で1～5時間程度焼成する。仮焼成された混合材料は、微粉碎工程（ステップS107）で平均粒径が0.8～1.2μmになるまで微粉碎される。なお、微粉碎の際にも、ポールミルを用いることができる。

5 スラリー化工程（ステップS109）では、微粉碎された混合材料に分散媒を固形分で0.1～0.3wt%程度添加した後に、ポールミルまたはアトライタ等の混合機を用いて混合することでスラリーが作製される。分散媒として水を用いることができるが、出発原料粉末の分散性を向上するために分散剤を添加することが推奨される。出発原料粉末同士を機械的に結合するための結合
10 剤、例えばPVA（ポリビニルアルコール）を添加することもできる。

続く造粒・球状化工程（ステップS111）では、スプレー・ノズルを用いた噴霧造粒法を用いて顆粒粉末が作製され、これをバーナ炉で溶融することによって球状粉末が作製される。すなわち、まず、スラリー化工程（ステップS109）で作製したスラリー（出発原料粉末を含むスラリー）をスプレー・ノズルまたは回転ディスク等により噴霧して液滴を形成する。ここで、スプレー・ノズルは、上記のスラリーと圧縮気体とを噴霧するためのものであり、2流体ノズル、あるいは4流体ノズルを用いることができる。圧縮気体とともにスプレー・ノズルから吐出されたスラリーは微粒化されて噴霧を形成する。噴霧中の液滴の粒径は、スラリー流量と圧縮気体の圧力の比率により制御することができる。液滴の粒径を制御することにより、最終的に得られる顆粒粉末の粒径を制御することができる。噴霧状態のスラリーが自由落下する過程で水分を乾燥するための熱を与えることにより、液体成分を乾燥、除去した粉末を得ることができる。この熱は、スプレー・ノズルから吐出する気体を加熱気体とする、あるいは噴霧霧囲気に加熱気体を供給することにより与えることができる。乾燥のためには、100℃以上の加熱気体を用いればよい。スプレー・ノズルによる噴霧および乾燥の工程は、所定のチャンバ内で行われる。スプレー・ノズルを用いた噴霧造粒法により得られる粉体は、通常、顆粒粉末である。この顆粒粉末の粒径は、前述のように、スラリーと圧縮気体との比率によって制御す

ることができる。スラリー同士を衝突させることにより小さな液滴を作製することもできる。

以上のようにして得られた顆粒粉末を燃焼炎中に供給する。

供給された顆粒粉末は、燃焼炎中に所定時間だけ滞留する。滞留中に顆粒粉末は、熱処理される。具体的には、顆粒粉末が溶融し、球状粒子を構成する。顆粒粉末が2種類以上の元素の粒子から構成される場合には、溶融時に反応することにより最終的に得たい誘電体材料、例えばMn酸化物等を含有する誘電体材料を構成する。なお、燃焼炎中に供給される顆粒粉末は、乾式状態で供給することもできるが、当該顆粒粉末を含むスラリーとして湿式状態で供給することもできる。

燃焼炎を得るための燃焼ガスは、特に制限されない。LPG、水素、アセチレン等公知の燃焼ガスを用いることができる。本発明では、酸化物を処理するため、燃焼炎酸化度を制御する必要があり、燃焼ガスに対して適当な量の酸素を供給することが望まれる。LPGを燃焼ガスとして用いる場合にはLPG供給量の5倍の酸素を、アセチレンを燃焼ガスとして用いる場合にはアセチレン供給量の2.5倍の酸素を、また水素を燃焼ガスとして用いる場合には水素供給量の0.5倍の酸素を供給すると等量となる。この値を基準として酸素供給量を適宜設定することにより、燃焼炎の酸化度を制御することができる。これら燃焼ガスの流量は、バーナのサイズに応じて適宜定めればよい。

燃焼炎の温度は、燃焼ガスの種類、量、酸素との比率、顆粒粉末の供給量等によって変動する。LPGを用いる場合には約2100°Cまで、アセチレンを用いる場合には約2600°Cまでの温度を得ることができる。

燃焼炎に対する顆粒粉末の供給の手法は、顆粒粉末が燃焼炎内に入る限り制限はない。しかし、バーナから炎の軸に沿って供給することが望ましい。燃焼炎内を顆粒粉末が通過する時間をより長くするためである。したがって、燃焼炎下部に達する前に顆粒粉末が燃焼炎の外に漏洩しないように制御することが望ましい。

顆粒粉末の供給は、酸素等のキャリア・ガスを用いて行われるが、流動性の

良好な顆粒粉末を用いていることで、キャリア・ガスによる搬送性が高まる。ちなみに、粉碎粉末をキャリア・ガスにて搬送しようとすると、粉碎粉末は不規則形状をなし、かつ粒度分布も大きいので、流動性が劣り、搬送性が悪い。

また、当然のことではあるが、顆粒粉末の供給量を増加させるためには、キャリア・ガス量を増加する必要があり、キャリア・ガスに酸素を用いる場合は、支燃ガスである酸素の量を減少させ、キャリア・ガスと支燃ガスとの混合比率を調整する必要がある。

造粒・球状化工程（ステップS111）を経た後、アニール工程（ステップS113）に進む。アニール工程（ステップS113）では、球状の顆粒粉末は、熱処理温度1000～1300°Cで約2～5時間、保持される。このアニール工程（ステップS113）により、造粒・球状化工程（ステップS111）においてアモルファス状になった球状の顆粒粉末が再結晶化される。なお、熱処理雰囲気は、例えば大気中とすることができます。

また、上記した造粒・球状化工程（ステップS111）における溶融で、粉末同士が反応して部分的にくっついてしまうことがある。このくっつきを解消するために行われるのが、凝集解碎工程（ステップS115）である。凝集解碎工程（ステップS115）では、ボールミル等を使用して、部分的に付着した粉同士の解碎を行う。

以上のステップS101～ステップS115を経ることにより得られる球状粉末の平均粒径は、0.1～50μm程度であり、特に0.5～10μm程度の粒子を得ることが可能である（平均粒径の測定には、日本精機（株）製マイクロトラックを使用。後述の実施例も同様）。

誘電体セラミックス粉末と樹脂とを混合して複合誘電体材料を得る場合には、誘電体セラミックス粉末の平均粒径は、0.5～10μmとする。誘電体セラミックス粉末の平均粒径が0.5μm未満になると、高い誘電体特性、具体的には2GHzにおいて8以上、さらには10以上の誘電率 ϵ を得ることが困難である。また、誘電体セラミックス粉末の平均粒径が0.5μm未満と小さい場合には、樹脂との混練がしにくいという不都合も生じ、誘電体セラミックス

粉末の粒子が凝集して不均一な混合体となるなど、取り扱いが困難となる。

一方、誘電体セラミックス粉末の平均粒径が $10 \mu m$ を超えると、誘電体特性は良好であるものの、基板のパターンが作製し難く、厚さの薄い平滑な基板を得にくいという問題が生じる。よって、誘電体セラミックス粉末の平均粒径 5 は、 $0.5 \sim 10 \mu m$ とする。誘電体セラミックス粉末の望ましい平均粒径は $1 \sim 6 \mu m$ 、さらに望ましい平均粒径は $1 \sim 3 \mu m$ である。誘電体セラミックス粉末の平均粒径を $0.5 \sim 10 \mu m$ とすることによって、 $2 GHz$ という高い周波数帯域においても、 10 以上の誘電率 ϵ および 300 以上の Q 値を得ることが可能となる。

10 また上述した方法によれば、粒子の球状度が $0.8 \sim 1$ である誘電体セラミックス粉末を得ることができる。また、球状度が $0.85 \sim 1$ 、さらには $0.9 \sim 1$ である誘電体セラミックス粉末を得ることもできる。球状度が 0.8 以上である誘電体セラミックス粉末を用いた場合には、樹脂材料に対して均一に分散しやすくなる。

15 ここで「球状」とは、表面が平滑な完全な球状のほか、極めて真球に近い多面体を含む。具体的には、Wulff モデルで表されるような安定な結晶面で囲まれた等方的な対称性を有し、かつ球状度が 1 に近い多面体粒子も含まれる。また、微小な凹凸が表面に形成されている粒子、あるいは橢円状の断面を有する粒子であっても、球状度が $0.8 \sim 1$ の範囲にあれば、本発明で言う球状に該当する。20 ここで「球状度」とは、Wadell の実用球状度、すなわち粒子の投射面積に等しい円の直径と粒子の投射像に外接する最小円の直径の比である。

なお、本発明においては、 2 以上の粒子が融着している場合には、それぞれの粒子を 1 つの粒子とみなして球状度を算出することとする。粒子に突起がある場合についても同様である。また、原料粉末としての BaO 、 R 化合物（例 25 えば $2Nd(OH)_3$ ）、 TiO_2 、 $MnCO_3$ を、混合・乾燥工程（ステップ S 103）で混合する例を上述したが、最終的に Mn 酸化物となる $MnCO_3$ の添加のタイミングはこれに限られるものではない。つまり、造粒・球状化工程（ステップ S 111）に先だって、 $MnCO_3$ が添加されていればよいため、例え

微粉碎工程（ステップS107）で添加することも可能である。

本発明の複合誘電体材料において、誘電体セラミックス粉末と樹脂との合計を100v o 1%としたとき、誘電体セラミックス粉末の含有量は40v o 1%以上70v o 1%以下とする。誘電体セラミックス粉末の量が40v o 5 1%未満になる（樹脂の量が60v o 1%を超える）と誘電体セラミックス粉末の充填性が悪くなり、誘電率 ϵ が低下してしまう。つまり、誘電体セラミックス粉末を含有する効果があまりみられない。一方、誘電体セラミックス粉末の量が70v o 1%を超える（樹脂の量が30v o 1%未満になる）と、プレス成形の際、流動性が非常に悪くなり、緻密な成形物が得られなくなる。その10 結果、水等の侵入が容易になり電気特性の劣化につながる。また、誘電体セラミックス粉末を添加しない場合に比べて、Q値が大きく低下することもある。よって、誘電体セラミックス粉末の含有量は40v o 1%以上70v o 1%以下とする。望ましい誘電体セラミックス粉末の含有量は40~65v o 1%、さらに望ましい誘電体セラミックス粉末の含有量は45~60v o 1%である。15 但し、誘電体セラミックス粉末の最適含有量は基板パターンの形状に応じて変動するものであり、基板パターンの形状が比較的微細なものである場合には、望ましい誘電体セラミックス粉末の含有量は45~55v o 1%程度である。

上述の通り、本発明の誘電体セラミックス粉末は球状であるため、誘電体セラミックス粉末の含有量を40v o 1%以上、さらには50v o 1%以上とした場合であっても樹脂材料への分散性が良好であり、樹脂材料の流動性を損なうことなく充填することができる。よって、本発明の誘電体セラミックス粉末を樹脂材料と混合し、この混合物を用いて基板を作製した場合には、粉碎粉末を用いた場合と比較して誘電体セラミックス粉末の充填量を向上させることができ、その結果として高い誘電率 ϵ を有する基板を得ることが可能となる。

これに対し、球状ではない誘電体セラミックス粉末、例えば従来の方法で作製した粉碎粉末を用いた場合には、基板中における誘電体セラミックス粉末の含有量が40v o 1%程度になると樹脂材料の流動性が損なわれてしまい、基板中における誘電体セラミックス粉末の含有量を45v o 1%以上とすること

は非常に困難である。仮に、45 v o 1%以上充填できたとしても、基板作製の際に誘電体セラミックス粉末がパターンエッジ等に入り込むことが困難となり、結果として部分的に空隙が生じた強度の弱い基板となってしまう。

次に、誘電体セラミックス粉末中に、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物、例えばMn酸化物等を含有させることによる利点を示す。

第2図は、誘電体セラミックス量の変動に伴う電気抵抗率の変化を示す図である。なお、第2図中、球状粉末 (MnOあり) の最終組成は16.596BaO-38.863Nd₂O₃-41.702TiO₂-2.751Bi₂O₃-0.088MnO (wt%) である。また、球状粉末 (MnOなし) の最終組成は18.932BaO-41.188Nd₂O₃-39.88TiO₂ (wt%) である。

第2図に示すように、最終組成にMn酸化物を含有しない球状粉末については、誘電体セラミックス量が30 v o 1%以下と、少量の場合には1.0×10¹²Ω cm以上の高い誘電率εを示す。ところが誘電体セラミックス粉末の含有量が40 v o 1%以上になると、電気抵抗率は1.0×10¹¹Ω cm近辺まで低下してしまう。これに対し、最終組成にMn酸化物を含有する球状粉末については、誘電体セラミックス粉末の含有量が50 v o 1%の場合であっても、高い電気抵抗率を維持することができる。以上の結果から、最終組成にMn酸化物を含有する球状粉末は、誘電体セラミックス粉末の含有量を40 v o 1%以上とした場合 (つまり、誘電体セラミックス粉末の含有量を、高い誘電率εを得るために必要とされる量とした場合) であっても、1.0×10¹²Ω cm以上、さらには1.0×10¹³Ω cm以上の電気抵抗率を維持することが可能となることがわかる。なお、第2図では、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物として、Mn酸化物を用いた場合を例にして説明したが、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ他の遷移金属元素、例えばCr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物、Cu酸化物等を用いた場合であっても、同様の効果を得る

ことができる。

以上、誘電体セラミックス粉末と球状粉末を用いる場合について説明したが、
Mn酸化物等を含有させることによる電気抵抗率の向上は、誘電体セラミックス粉末の比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である場合に顕著である。誘電体セラミックス粉末の比表面積が減少するにつれて、電気抵抗率が低下する傾向があるが、誘電体セラミックス粉末に本願が推奨するMn酸化物を所定量含有させることで、誘電体セラミックス粉末の比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらには $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合であっても、 $1.0 \times 10^{12}\Omega\text{ cm}$ 以上の電気抵抗率を得ることができる。

10 次に、本発明の複合誘電体材料における樹脂材料について説明する。樹脂材料としては有機高分子樹脂が望ましい。有機高分子樹脂としては、重量平均絶対分子量が1000以上の1種または2種以上の樹脂で構成される樹脂組成物であって、炭素原子と水素原子の原子数の和が99%以上からなり、かつ樹脂分子間の一部またはすべてが相互に化学的結合している耐熱性低誘電性高分子材料であることが好ましい。このような構成を有する有機高分子樹脂を用いることによって、高周波数帯域において、高い誘電率 ϵ および高いQ値を有する複合誘電体材料を得ることができる。

上記のように、重量平均絶対分子量が1000以上の樹脂組成物の耐熱性低誘電性高分子材料を用いるのは、十分な強度、金属との密着性、および耐熱性を得るためにある。重量平均絶対分子量が1000より小さいと、機械的物性、耐熱性が不足してしまう。

また、炭素と水素の原子数の和を99%以上とするのは、存在する化学的結合を非極性結合とするためであり、これにより高いQ値が得られやすくなる。一方、炭素と水素の原子数の和が99%より少ない場合、特に酸素原子や、窒素原子等の有極性分子を形成する原子数が1%より多く含まれる場合には、Q値が小さくなってしまう。

特に好ましい重量平均絶対分子量は3000以上、さらに好ましくは5000以上である。このときの重量平均絶対分子量の上限に特に制限はないが、通

常1000万程度である。

上記の有機高分子樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチルペンテン等の非極性 α -オレフィンの単独ないし共重合体〔以下、(共)重合体ともいう〕、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエン、オクタジエン、フェニルブタジエン、ジフェニルブタジエン等の共役ジエンの各単量体の(共)重合体、ステレン、核置換ステレン、例えばメチルステレン、ジメチルステレン、エチルステレン、イソプロピルステレン、クロルステレン、 α -置換ステレン、例えば α -メチルステレン、 α -エチルステレン、ジビニルベンゼン、ビニルシクロヘキサン等の炭素環含有ビニルの各単量体の(共)重合体等が挙げられる。

本発明に用いる樹脂として特に好ましいのは、ポリビニルベンジルエーテル化合物である。ポリビニルベンジルエーテル化合物としては、第3図に示す式(1)で表されるものが好ましい。

式(1)中、 R_1 はメチル基またはエチル基を表す。 R_2 は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基を表す。 R_2 で表される炭化水素基は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、等である。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。またアラルキル基としてはベンジル基等が、アリール基としてはフェニル基等が挙げられる。~

R_3 は水素原子またはビニルベンジル基を表し、水素原子は式(1)の化合物を合成する場合の出発化合物に由来するものであり、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40~0:100が好ましく、より好ましくは40:60~0:100である。

式(1)中、 n は2~4の数である。

なお、 R_3 の水素原子とビニルベンジル基とのモル比を上記範囲とすることにより、誘電体を得る際の硬化反応を十分に進行させることができ、また十分な

誘電特性を得ることができる。これに対し、 R_3 が水素原子である未反応物が多くなると硬化反応が十分に進行しなくなり、十分な誘電特性を得ることが困難となる。

5 先に示した式（1）で表される化合物の具体例を R_1 等の組み合わせで第4図に示すが、これらに限定されるものではない。

式（1）で表される化合物は、式（1）において $R_3=H$ であるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより得られる。この詳細については、特開平9-31006号公報の記載を参照することができる。

10 本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は単独で使用しても2種類以上を併用してもよい。また、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、それのみを樹脂材料として重合して用いてもよく、他のモノマーと共に重合させて用いてもよく、さらには、他の樹脂と組み合わせて使用することができる。

15 共重合可能なモノマーとしては、例えばステレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのモノマーの配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、2～50質量%程度である。

20 また、組み合わせて使用することが可能な樹脂としては、例えばビニルエスチル樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアネート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等の熱硬化性樹脂や、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂がある。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して5～90質量%程度である。とりわけ好ましいのは、ビニルエスチル樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアネート樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

25 本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいはこの化合物と他のモノマーまたは熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物の重合およ

び硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーエンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、
5 ポリビニルベンジルエーテル化合物 100 質量部に対して 10 質量部以下である。

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるが、十分に硬化させるためには、20～250℃、好ましくは50～250℃とする。

10 また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合してもよい。

本発明における樹脂には、補強材を添加することができる。補強材は機械的強度や寸法安定性を向上させる上で有効であり、回路用基板を作製するにあたっては、通常、所定量の補強材が樹脂に添加される。

15 極強材としては、繊維状または板状あるいは粒状等の非繊維状の補強材を挙げることができる。繊維状の補強材としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、硼酸アルミニウム繊維、セラミック繊維、炭化珪素繊維、アスベスト繊維、石膏繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、金属繊維、ホウ酸マグネシウムウィスカまたはその繊維、チタン酸カリウムウィスカまたはその繊維、酸化亜鉛ウィスカ、ボロンウィスカ繊維等の無機繊維および炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、アラミド繊維、ポリイミド繊維等が挙げられる。繊維状の補強材を用いる場合には、特開2001-187831号公報等に記載の、いわゆる含浸方法を採用することができる。要するに、誘電体セラミックス粉末と樹脂とがスラリー状に調整された塗工槽に、シート状に成形した繊維状の補強材を浸漬すればよい。

また、非繊維状の補強材としては、ワラステナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケート、パイロフィライト、モンモリロナイト等の珪酸塩、二硫化モリブデン、アルミ

ナ、塩化珪素、酸化ジルコニウム、酸化鉄、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイド等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の硫酸塩、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、ガラスビーズ、ガラスマイクロバルーン、ガラスフレーク、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカ等の針状、板状、あるいは粒状の補強材等が挙げられ、これらは中空であってもよい。非繊維状の補強材を用いる場合には、樹脂に添加すればよい。

これらの補強材は、1種だけ用いてもよく、2種類以上併用してもよい。また必要に応じてシラン系ならびにチタン系カップリング剤で予備処理して使用することができる。特に好ましい補強材は、ガラス繊維である。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いられるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのショップドストランド、ショップドストランドマット、連続長繊維マット、織物、編物等の布帛状ガラス、ミルドファイバー等から選択して用いることができる。

複合誘電体材料中の補強材の含有量は、10～30wt%の範囲であることが好ましい。より好ましい補強材の含有量は15～25wt%である。

本発明の複合誘電体材料は以下のような製造方法に従うことが好ましい。

まず、上述の方法に従い、粒子形が球状であり（または比表面積が1.2m²/g以下）、かつMn酸化物等を含有する誘電体セラミックス粉末を得る。そして、粒子形が球状である誘電体セラミックス粉末（または比表面積が1.2m²/g以下の誘電体セラミックス粉末）と樹脂を所定量ずつ調合して混合する。なお、混合は、例えば、乾式混合によっても行えるが、ボールミル、攪拌機等でトルエン、キシレン等の有機溶剤中で十分に混合するのが望ましい。

このスラリーを90～120℃で乾燥し、誘電体セラミックス粉末と樹脂との固まりを得る。この固まりを粉碎して誘電体セラミックス粉末と樹脂の混合粉末を得る。スラリーから混合粉末にする方法は、スプレー・ドライヤ等の顆粒製造装置を用いることが望ましい。

混合粉末の平均粒径は50～1000μm程度とすればよい。

次に、この混合粉末を100～150℃で所望の形状にプレス成形し、この

成形物を100～200°C、30～900分硬化させる。この硬化に際しては、前述の補強材を存在させてもよい。

本発明の複合誘電体材料は、上述のように、誘電体セラミックス粉末を、ポリビニルベンジルエーテル化合物等の樹脂の重合ないし硬化前に混合すること5が好ましいが、重合ないし硬化後に混合してもよい。ただし、完全に硬化した後における誘電体セラミックス粉末の混合は望ましくない。

本発明の複合誘電体材料は、フィルムとして、あるいはバルク状や所定形状の成形体で、そしてフィルム状のラミネーションとして、など種々の形態で用いることができる。したがって高周波用の電子機器や電子部品（共振器、フィ10ルタ、コンデンサ、インダクタ、アンテナ等）の各種基板、チップ部品としてのフィルタ（例えば多層基板であるCフィルタ）や共振器（例えばトリプレート型共振器）、あるいは誘電体共振器等の支持台、さらには各種基板ないし電子部品のハウジング（例えばアンテナ棒ハウジング）、ケーシング、あるいは電子部品やそのハウジングやケーシング等に用いることができる。基板としては従15来のガラスエポキシ基板の代替品としての用途が期待され、具体的には部品搭載用オンボード基板、Cu張り積層板およびメタルベース／メタルコア基板等が挙げられる。さらには回路内蔵基板、アンテナ基板（パッチアンテナ等）にも用いることができる。また、CPU用オンボード基板にも用いることができる。

20 なお、電極の形成は、Cu等の金属箔で粉末を挟んでプレスしながら硬化させて行うことや、完全硬化する前の段階で片面もしくは両面にCu箔等の金属箔を張り付け、プレスしながら硬化させて行うことや、プレスで金属箔を付けて仮硬化させた後、別に熱処理によって硬化を進めて行うことや、成形物を硬化させた後、金属の蒸着やスパッタ、無電解めっきや（樹脂）電極等の塗布により行うことができる。

本発明の複合誘電体材料およびこれを用いた基板は、GHz帯域においても好適に使用することができ、周波数帯域が2GHzの場合において10以上の誘電率 ϵ 、および300以上のQ値を有することができる。しかも、こうした

高い誘電特性を維持しつつ、 $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上の電気抵抗率を有することができる。

(実施例)

5 次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

[第1実験例]

誘電体セラミックス粉末に対する好ましい添加剤を検討するために行った実験を、第1実験例として示す。

(第1実施例)

10 出発原料粉末として、 BaCO_3 、 TiO_2 および Nd_2O_3 粉末を総量で 1.5 kg 用意し、純水中で混合して、濃度60%のスラリーを作製した。これに分散剤（製品名：東亜合成社製 A-30SL（10%溶液））をスラリー 2.5 kg に対して 30 cc 添加して、ボールミルを用いて回転数 85 rpm で16時間混合した。次いで、この混合材料を24時間乾燥した後、空气中で 12.25°C 、2時間仮焼して誘電体セラミックス材料を得た。この誘電体セラミックス材料を水を用いて濃度60%のスラリーとし、ボールミルで平均粒径 $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$ になるように微粉碎した。そして、これを乾燥して誘電体セラミックス粉末を得た。この粉末に添加剤として MnCO_3 を $0.025 \sim 0.2 \text{ wt\%}$ 添加するとともに、水を加え、濃度60%のスラリーを作製した。さらにスラリー 3.1 kg に対してPVA（ポリビニルアルコール）溶液（製品名：クラレ社製 PVA205C（15%溶液））を 200 cc および上記した分散剤 40 cc を添加して、ボールミルを用いて回転数 85 rpm で15時間混合し、スラリーを作製した。このスラリーをスプレー・ドライヤを用いて噴霧造粒して顆粒粉末を作製した。次いで、上述した方法を適用して、球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。なお、スプレー・ドライヤおよびバーナ炉の設定、アニール、解碎の条件は以下の通りとした。最終的に得られた粉末の平均粒径は $3.8 \sim 4.9 \mu\text{m}$ であり、粉末を構成する粒子の球状度は $0.85 \sim 0.92$ に達していた。また、球状の誘電体セラミックス粉末の組成を分析し

たところ、 BaO 、 Nd_2O_3 、 TiO_2 および MnO が含有されていることが確認された。

<スプレー・ドライヤの設定>

入口温度：180°C

5 スラリー供給量：50 g/min (スラリー濃度60%)

<バーナ炉の設定>

O_2 量：25 L/min

N_2 量：20 L/min (顆粒移送用)

LPG量：5 L/min

10 <アニールの条件>

第1実施例、比較例1～4：大気中で、1000°C、4時間焼成した。

<解碎の条件>

回転数120 rpmで4時間解碎した。

(比較例1)

15 添加剤として、 $MnCO_3$ に代えて Bi_2O_3 を添加した以外は、第1実施例と同様の条件で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。

(比較例2)

添加剤として、 $MnCO_3$ に代えて SiO_2 を添加した以外は、第1実施例と同様の条件で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。

20 (比較例3)

添加剤として、 $MnCO_3$ に代えて $CaCO_3$ を添加した以外は、第1実施例と同様の条件で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。

(比較例4)

25 添加剤を添加しなかった以外は、第1実施例と同様の条件で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。

次いで、第1実施例、比較例1～4で作製した球状粉末にそれぞれ樹脂を混合し、5種類の複合誘電体材料を得た。なお、複合誘電体材料における誘電体セラミックス粉末の含有量は、それぞれ50 v/o 1%とし、樹脂としては第3

図の式（1）に示したポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた。

5種類の複合誘電体材料それぞれについて、誘電率 ϵ (2 GHz) を空洞共振器法（摂動法）により測定した（ヒューレットパッカード（株）製 スカラーシンセサイザースイッパー 83620A、ネットワークアナライザ 875 57°C を使用）。さらには、Q 値を求めた。その結果を第5図に示す。また、ヒューレットパッカード（株）製 ウルトラハイレジスタンスマーター アドバンテスト R 8340A を用いて、電気抵抗率を測定した。その結果についても第5図に示す。

第5図を見ると、添加剤なしの比較例4よりも、添加剤ありの第1実施例、比較例1～3の方が高い電気抵抗率を示すことがわかる。添加剤ありの第1実施例、比較例1～3のなかでは、添加剤として $MnCO_3$ を添加した試料（第1実施例）が、添加量が 0. 15 wt % と微量であるにも拘わらず、 $5. 5 \times 10^{13} \Omega cm$ という最も高い電気抵抗率を示していることが注目される。また、この試料（第1実施例）は、2 GHz における誘電率 ϵ が 10. 71、Q 値が 15 304 と、良好な誘電特性も示している。

一方、添加剤として Bi_2O_3 を添加した試料（比較例1）、 SiO_2 を添加した試料（比較例2）および $CaCO_3$ を添加した試料（比較例3）は、添加剤なしの比較例4よりは高い電気抵抗率を示したが、その値は $2. 0 \times 10^{11} \Omega cm \sim 4. 5 \times 10^{11} \Omega cm$ と、不十分な値にとどまった。また、添加剤として Bi_2O_3 を添加した試料（比較例1）および $CaCO_3$ を添加した試料（比較例3）については、Q 値がそれぞれ 290、270 と、300 以下という低い値を示した。

以上の結果から、添加剤として $MnCO_3$ を添加することにより、優れた誘電特性および電気抵抗率を示す複合誘電体材料が得られることがわかった。

上記の第1実施例、比較例1～4では、大気中で、1000°C、4時間焼成するという条件でアニールを行った。次に、アニールの条件を以下のように設定して、誘電体セラミックス粉末を作製した例を、第2実施例、比較例5～8として示す。なお、アニールの条件を大気中で 1100°C、4時間焼成とした以

外は、第2実施例は第1実施例と同様の手法で行われたものである。また、比較例5は比較例1と、比較例6は比較例2と、比較例7は比較例3と、比較例8は比較例4と、それぞれ対応しており、アニールの条件以外は、それぞれ対応する比較例と同様の手法で得られたものである。

5 第2実施例、比較例5～8で作製した球状粉末にそれぞれ樹脂を混合し、5種類の複合誘電体材料を得た。なお、複合誘電体材料における誘電体セラミックス粉末の含有量は、それぞれ50 v o l %とし、樹脂としては式(1)に示したポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた。

5種類の複合誘電体材料それぞれについて、上述と同様の方法で誘電率 ϵ (2 GHz)およびQ値を測定した。その結果を第6図に示す。また、電気抵抗率を上述と同様の方法で測定した。その結果についても第6図に示す。なお、比較の便宜のため、第6図には第1実施例、比較例1～4の誘電率 ϵ (2 GHz)、Q値および電気抵抗率を示している。

第6図に示すように、添加剤としてMnCO₃を添加した試料(第2実施例)は、2 GHzにおける誘電率 ϵ が12.10、Q値が355と、良好な誘電特性を示した。電気抵抗率については、 $9.9 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ と、アニール温度が1000°Cの場合(第1実施例)よりも一層高い値を示した。

一方、添加剤としてBi₂O₃を添加した試料(比較例5)およびCaCO₃を添加した試料(比較例7)は、アニール温度が1000°Cの場合(比較例1、比較例3)の場合よりも、それぞれ電気抵抗率が低下した。また、SiO₂を添加した試料(比較例6)については、アニール温度が1000°Cの場合(比較例2)の場合よりも、電気抵抗率が増加したが、その値は $1.4 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ にとどまった。

以上の結果から、アニール温度を1100°Cと設定した場合においても、添加剤としてMnCO₃が有効であることがわかった。添加剤としてMnCO₃を用いた場合には、2 GHzにおいて12.0以上という高い誘電率 ϵ 、350以上というQ値を示すとともに、 $9.9 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ という良好な電気抵抗率を示す複合誘電体材料を得ることができる。

〔第2実験例〕

添加剤としてMnCO₃を用いる場合の、好ましい添加量を確認するために行った実験を、第2実験例として示す。

MnCO₃の添加量を0. 025 wt%、0. 05 wt%、0. 1 wt%、0. 5 1.5 wt%、0. 2 wt%、0. 3 wt%、1. 0 wt%とした誘電体セラミックス粉末をそれぞれ作製した。そして、MnCO₃の添加のタイミングおよびアニールの条件を以下のように設定した以外は、第1実施例と同様の条件で複合誘電体材料を作製した。なお、誘電体セラミックス粉末の組成を分析したところ、BaO、Nd₂O₃、TiO₂およびMnOが含有されていることが確認された。

<MnCO₃の添加のタイミング>

混合・乾燥工程（ステップS103）で、添加した。

<アニールの条件>

大気中で、1100°C、4時間焼成した。

7種類の複合誘電体材料それぞれについて、電気抵抗率を上述と同様の方法で測定した。その結果を第7図に示す。なお、比較の便宜のために、MnCO₃を添加していない試料の電気抵抗率も第7図に併せて示す。

第7図に示すように、MnCO₃をわずか0. 025 wt%添加（焼成後の分析値におけるMnO量：0. 015 wt%）することで、抵抗率が $1. 0 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ 未満から $1. 0 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ まで向上した。

さらに、MnCO₃の添加量が0. 05 wt%（焼成後の分析値におけるMnO量：0. 03 wt%）、0. 1 wt%（焼成後の分析値におけるMnO量：0. 06 wt%）、0. 15 wt%（焼成後の分析値におけるMnO量：0. 09 wt%）、0. 2 wt%（焼成後の分析値におけるMnO量：0. 12 wt%）と増加するにつれて、電気抵抗率も増加した。MnCO₃の添加量が0. 1 wt%（焼成後の分析値におけるMnO量：0. 06 wt%）以上になると、電気抵抗率は $1. 0 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ 以上という良好な値を示した。

以上の結果から、 $MnCO_3$ は電気抵抗率を向上させる上で有効な添加物であり、 $MnCO_3$ の添加量に比例して電気抵抗率が上昇することが確認された。また、焼成後の分析値における MnO 量がわずかに0.015 wt %である場合にも、添加の効果が顕著であった。よって、誘電体セラミックス粉末に占める5 Mn 酸化物の含有量が0.01 wt %程度と微量である場合にも、 Mn 酸化物による電気抵抗率の向上という効果を享受できると考えられる。なお、添加された $MnCO_3$ （分子量114.94）は他の原料粉末とともに溶融され球状化される工程で、 MnO （分子量70.94）になる。よって、最終分析値での MnO 量は、 $MnCO_3$ の添加量を1.62で割ることで算出することができる。

10 次に、 $MnCO_3$ の添加量を0.1 wt %、0.3 wt %、1.0 wt %とした誘電体セラミックス粉末を用いた複合誘電体材料について、上述と同様の方法で誘電率 ϵ （2 GHz）およびQ値を測定した。第8図（a）に誘電率 ϵ （2 GHz）の測定結果を、第8図（b）にQ値の測定結果をそれぞれ示す。なお、比較の便宜のために、 $MnCO_3$ を添加していない試料の誘電率 ϵ （2 GHz）15 およびQ値も第8図（a）、第8図（b）に併せて示す。

まず、第8図（a）を見ると、 $MnCO_3$ の添加量が増加するにつれて、誘電率 ϵ は徐々に低下し、 $MnCO_3$ の添加量が1.0 wt %（焼成後の分析値における MnO 量：0.62 wt %）になると、約11まで低下してしまう。よって、11.2以上、さらには約11.5の誘電率 ϵ を得るために、 $MnCO_3$ の添加量を0.3 wt %（焼成後の分析値における MnO 量：0.19 wt %）20 以下とすることが有効であると考えられる。

次に、第8図（b）を見ると、 $MnCO_3$ の添加量が増加するにつれて、Q値が徐々に低下し、 $MnCO_3$ の添加量が0.3 wt %（焼成後の分析値における MnO 量：0.19 wt %）になると、 $MnCO_3$ 無添加の場合よりもQ値が約25 15低下した。

以上の結果から、高い誘電率 ϵ およびQ値を兼備するには、 $MnCO_3$ の添加量を0.3 wt %（焼成後の分析値における MnO 量：0.19 wt %）以下、さらには $MnCO_3$ の添加量を0.01～0.2 wt %の範囲（焼成後の分析値

におけるMnO量: 0. 006~0. 12wt%) とすることが有効であることがわかった。MnCO₃の添加量を0. 01~0. 2wt%の範囲(焼成後の分析値におけるMnO量: 0. 006~0. 12wt%)で設定することにより、11. 2以上の誘電率 ϵ および345以上のQ値を得ることができる。

5 以上の結果から、高い誘電特性を維持しつつ、電気抵抗率を上昇させるには、MnCO₃の添加量を0. 3wt%以下、つまり最終分析でのMnO量が0. 19wt%以下となるようにすることが好ましい。より望ましいMnO含有量は、0. 12wt%以下(0を含まず)、さらに望ましいMnO含有量は0. 01~0. 1wt%である。

10 ここで、球状粉末を作製する際の、各工程における粒度分布の観察結果を第9図および第10図に示す。第9図(a)は第1図に示した仮焼成工程(ステップS105)後の仮焼粗粉碎粉末の粒度分布、第9図(b)は第1図に示した微粉碎工程(ステップS107)後の微粉碎粉末の粒度分布、第9図(c)は第1図に示した造粒・球状化工程(ステップS111)で作製されるスプレー顆粒の粒度分布をそれぞれ示している。また、第10図(a)は第1図に示した造粒・球状化工程(ステップS111)で溶融された溶融粉末の粒度分布、第10図(b)は第1図に示した凝集解碎工程(ステップS115)後の解碎粉末の粒度分布をそれぞれ示している。なお、第9図、第10図中、「10%」は10%径を意味する。ここで、10%径とは、測定された粉末の全体積を100%として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが10%となる点の粒径をいう。同様に第9図、第10図中、「50%」は50%径を、そして「100%」は100%径を意味し、その累積カーブがそれぞれ50%、100%となる点の粒径をいう。また、第9図、第10図中、「ピーク」は累積カーブのピーク値を示している。

15 20 第9図、第10図を見ると、仮焼粗粉碎粉末、微粉碎粉末、スプレー顆粒、溶融粉末、解碎粉末のいずれにおいても、MnCO₃を添加していない場合の粒径と、MnCO₃を0. 20wt%添加した場合の粒径がほぼ一致していることがわかる。また、10%粒径、50%粒径、粒度分布のピーク値については、

$MnCO_3$ の添加量が増加してもほとんど変動していないことが確認された。

以上の結果から、 $MnCO_3$ を添加することによる粒度分布への影響はほとんどないといえる。

$MnCO_3$ を混合・乾燥工程（ステップS103）で添加した場合の特性について上述した。次に、第1実施例と同様に、微粉碎工程（ステップS107）で $MnCO_3$ を混合した場合の、 $MnCO_3$ の添加量に伴う誘電特性および電気抵抗率の変動を、第11図、第12図にそれぞれ示す。第11図は、アニールの条件を1100°Cで4時間保持とした試料の特性を、第12図は、アニールの条件を1150°Cで4時間保持とした試料の特性をそれぞれ示している。

第11図および第12図を見ると、アニールの温度が1100°C、1150°Cのいずれの場合も、良好な誘電特性、具体的には2GHzという高周波帯域で10以上の誘電率 ϵ および300以上のQ値を示していることがわかる。

電気抵抗率についても、アニールの温度が1100°C、1150°Cのいずれの場合においても、 $2.0 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以上という高い値を示した。上述した第7図では、 $MnCO_3$ の添加量に伴う電気抵抗率の変動に、ピークは観察されなかつたが、第11図および第12図を見ると、 $MnCO_3$ の添加量が0.15wt%（最終分析値でのMnO量：0.09wt%）の場合に最も高い電気抵抗率を示していることがわかる。よって、微粉碎工程（ステップS107）で $MnCO_3$ を混合する場合には、誘電体セラミックス粉末におけるMnO含有量が、0.05～0.25wt%、さらには0.01～0.02wt%となるよう $MnCO_3$ を添加することが望ましいといえる。また、第11図に示した試料と、第12図に示した試料の特性を比較すると、第11図に示した試料の方が高い電気抵抗率を示していることから、MnOを含有させることで電気抵抗率を向上させるには、アニールの温度を1100°Cとすることが有効である。

25 [第3実験例]

誘電体セラミックス粉末の比表面積と、抵抗率との関係を確認するために行った実験を、第3実験例として示す。

第13図に示す組成になるように原料粉末を配合し、17種類の誘電体セラ

ミックス粉末を作製した。次いで、各誘電体セラミックス粉末にそれぞれ樹脂を混合して、17種類の複合誘電体材料を得た。なお、第13図に示した試料No. 14、試料No. 17については、添加剤としてMnCO₃、Bi₂O₃を粉碎後にそれぞれ添加した。

5 こうして得られた複合誘電体材料の電気抵抗率を測定した。第14図に、比表面積と電気抵抗率の関係を示す。

第14図に示すように、焼成後にMnOを含有しない試料（第14図中では「Mn無し」）については比表面積が小さくなるにしたがって、電気抵抗率が減少する傾向がみられた。これに対し、焼成後にMnOを含有する試料（第14図中では「Mn有り」）については、比表面積に拘わらず、 $1.0 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ という高い電気抵抗率を示した。

したがって、比表面積が $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さい誘電体セラミックス粉末を用いて複合誘電体材料を作製する場合には、誘電体セラミックス粉末にMnOを含有させることで、電気抵抗率の低下を抑制できることがわかった。

15 [第4実験例]

本発明の複合誘電体材料を用いて作製した基板の特性を確認するために行つた実験を第4実験例として示す。

最終組成が16.596wt%のBaO、38.863wt%のNd₂O₃、41.702wt%のTiO₂、2.751wt%のBi₂O₃、0.088wt%のMnOの組成になるように秤量した以外は、第1実験例と同様の手順で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。得られた粉末の平均粒径は $5 \mu \text{m}$ であった。

また、比較例として、上記した組成を有する誘電体材料をボールミルを用いて粉碎し、平均粒径 $2 \mu \text{m}$ の破碎粉末（誘電体セラミックス粉末）を得た。

25 次いで、球状粉末、粉碎粉末にそれぞれ樹脂を混合し、複合誘電体材料を得た。なお、複合誘電体材料における誘電体セラミックス粉末の含有量は、球状粉末、破碎粉末ともに50v01%とし、樹脂としては式（1）に示したポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた。

球状粉末を用いた複合誘電体材料（以下、サンプル1という）と破碎粉末を用いた複合誘電体材料（以下、サンプル2という）の流れ性を比較するために、ガラスエポキシ樹脂からなる基材にパターンを作製し、サンプル1、サンプル2を基材に被覆させて以下に示す条件で加圧成形し、基板を得た。

5 加圧成形条件：

圧力：40 kgf/cm²

温度：室温の状態から150°Cまで昇温し、30分間保持した。その後、195°Cまで昇温し、3時間保持した。

こうして作製した基板の断面を顕微鏡で観察した。その結果を第15図に模10 式的に示す。

第15図（a）に示すように、サンプル2を用いて作製した基板は、パターンエッジ近傍にボイドが確認された。これに対し、第15図（b）に示すように、サンプル1、つまり球状粉末を用いた場合には、パターンエッジ近傍においても球状粒子が入り込んでいることが確認された。以上の結果から、本発明15 に係る球状粉末を用いた複合誘電体材料は流れ性が良好であることがわかった。

次に、本発明の複合誘電体材料を用いて作製した基板について、誘電率 ϵ （2 GHz）を空洞共振器法（振動法）により測定した（ヒューレットパッカード（株）製83260A、8757Cを使用）。さらには、Q値を求めた。その結果を第16図に示す。また、前述と同様の方法で基板の電気抵抗率を測定した。

20 その結果についても第16図に示す。

第16図に示すように、本発明の複合誘電体材料を用いて作製した基板は、4.5 × 10¹³ Ω cmという高い電気抵抗率を示した。しかも、この基板は、11以上という誘電率 ϵ 、350以上というQ値を示し、良好な誘電特性を示した。

25

産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明によれば、高い誘電率 ϵ およびQ値、高い電気抵抗率を兼ね備えた複合誘電体材料を得ることができる。また、本発明によれ

- 33 -

ば、良好な誘電体特性と電気抵抗率を有し、成形性及び加工性に優れ、小型機器への対応が容易な複合誘電体材料およびこれを用いた基板を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される略球形の誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、

5 前記誘電体セラミックス粉末は $BaO - R_2O_3 - TiO_2$ 系 (R : 希土類元素、 R_2O_3 : 希土類元素の酸化物) であり、かつ、

前記誘電体セラミックス粉末には、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物が含有されていることを特徴とする複合誘電体材料。

10

2. 樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、

前記誘電体セラミックス粉末は $BaO - R_2O_3 - TiO_2$ 系 (R : 希土類元素、 R_2O_3 : 希土類元素の酸化物) であり、かつその球状度が0.8~1であるとともに、

前記誘電体セラミックス粉末には、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物が含有されていることを特徴とする複合誘電体材料。

20 3. 前記遷移金属元素は、MnまたはCrであることを特徴とする請求項1または2に記載の複合誘電体材料。

4. 前記誘電体セラミックス粉末の球状度が0.85~1であることを特徴とする請求項1または2に記載の複合誘電体材料。

25

5. 前記誘電体セラミックス粉末の組成は BaO : 6.67~21.67 mol %, R_2O_3 : 6.67~26.67 mol %, TiO_2 : 61.66~76.66 mol % であることを特徴とする請求項1または2に記載の複合誘電体材

料。

6. 樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、

5 前記誘電体セラミックス粉末は、Mn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物のうち1種または2種以上を含有し、かつ比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下（Oを含まず）であることを特徴とする複合誘電体材料。

10 7. 前記誘電体セラミックス粉末は前記Mn酸化物を含有するとともに、前記複合誘電体材料中における前記Mn酸化物の含有量はMnO換算で0.12wt%以下（Oを含まず）であることを特徴とする請求項6に記載の複合誘電体材料。

15 8. 前記誘電体セラミックス粉末は前記Mn酸化物を含有するとともに、前記複合誘電体材料中における前記Mn酸化物の含有量はMnO換算で0.01～0.1wt%であることを特徴とする請求項6に記載の複合誘電体材料。

9. 前記誘電体セラミックス粉末は、粒子の球状度が0.8～1であることを

20 特徴とする請求項6に記載の複合誘電体材料。

10. 前記誘電体セラミックス粉末は、平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $1.0\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1、2、6のいずれかに記載の複合誘電体材料。

25 11. 誘電率 ϵ が10以上（測定周波数：2GHz）、かつQ値が300以上（測定周波数：2GHz）であることを特徴とする請求項1、2、6のいずれかに記載の複合誘電体材料。

12. 前記複合誘電体材料の電気抵抗率は $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上であることを特徴とする請求項 1、2、6 のいずれかに記載の複合誘電体材料。

5 13. 前記樹脂材料と前記誘電体セラミックス粉末との合計を 100 v o 1 % としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 40 v o 1 % 以上 70 v o 1 % 以下であることを特徴とする請求項 1、2、6 のいずれかに記載の複合誘電体材料。

10 14. 前記樹脂材料は、ポリビニルベンジルエーテル化合物であることを特徴とする請求項 1、2、6 のいずれかに記載の複合誘電体材料。

15. 樹脂材料と、誘電体セラミックス粉末との混合物からなる基板であって、前記誘電体セラミックス粉末は略球状であり、

15 前記樹脂材料と前記誘電体セラミックス粉末との合計を 100 v o 1 % としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 40 v o 1 % 以上 70 v o 1 % 以下であるとともに、

前記基板の電気抵抗率は $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上であることを特徴とする基板。

20

16. その表面に突起を有する基材と、当該突起が形成された前記基材を被覆する複合誘電体材料とからなる基板であって、

前記複合誘電体材料は、

樹脂材料と、

25 前記樹脂材料と混合される、Mn 酸化物を含有しつつ略球状である誘電体セラミックス粉末とを含むことを特徴とする基板。

17. 樹脂材料と、誘電体セラミックス粉末との混合物からなる基板であって、

前記誘電体セラミックス粉末は粒子の球状度が0.8～1であり、

前記樹脂材料と前記誘電体セラミックス粉末との合計を100v o 1%としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が40v o 1%以上70v o 1%以下であるとともに、

5 前記基板の電気抵抗率は $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上であることを特徴とする基板。

18. その表面に突起を有する基材と、当該突起が形成された前記基材を被覆する複合誘電体材料とからなる基板であって、

10 前記複合誘電体材料は、

樹脂材料と、

前記樹脂材料と混合される、Mn酸化物を含有しあつ粒子の球状度が0.8～1である誘電体セラミックス粉末とを含むことを特徴とする基板。

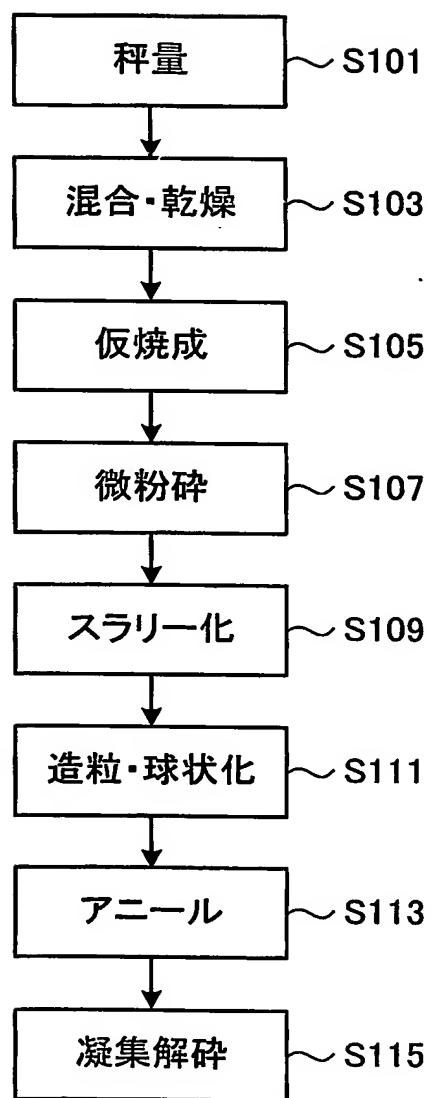
15 19. 誘電率 ϵ が10以上(測定周波数: 2 GHz)、かつQ値が300以上(測定周波数: 2 GHz)であることを特徴とする請求項15～18のいずれかに記載の基板。

20. 前記基板は、電子部品用として用いられる特徴とする請求項15

～18のいずれかに記載の基板。

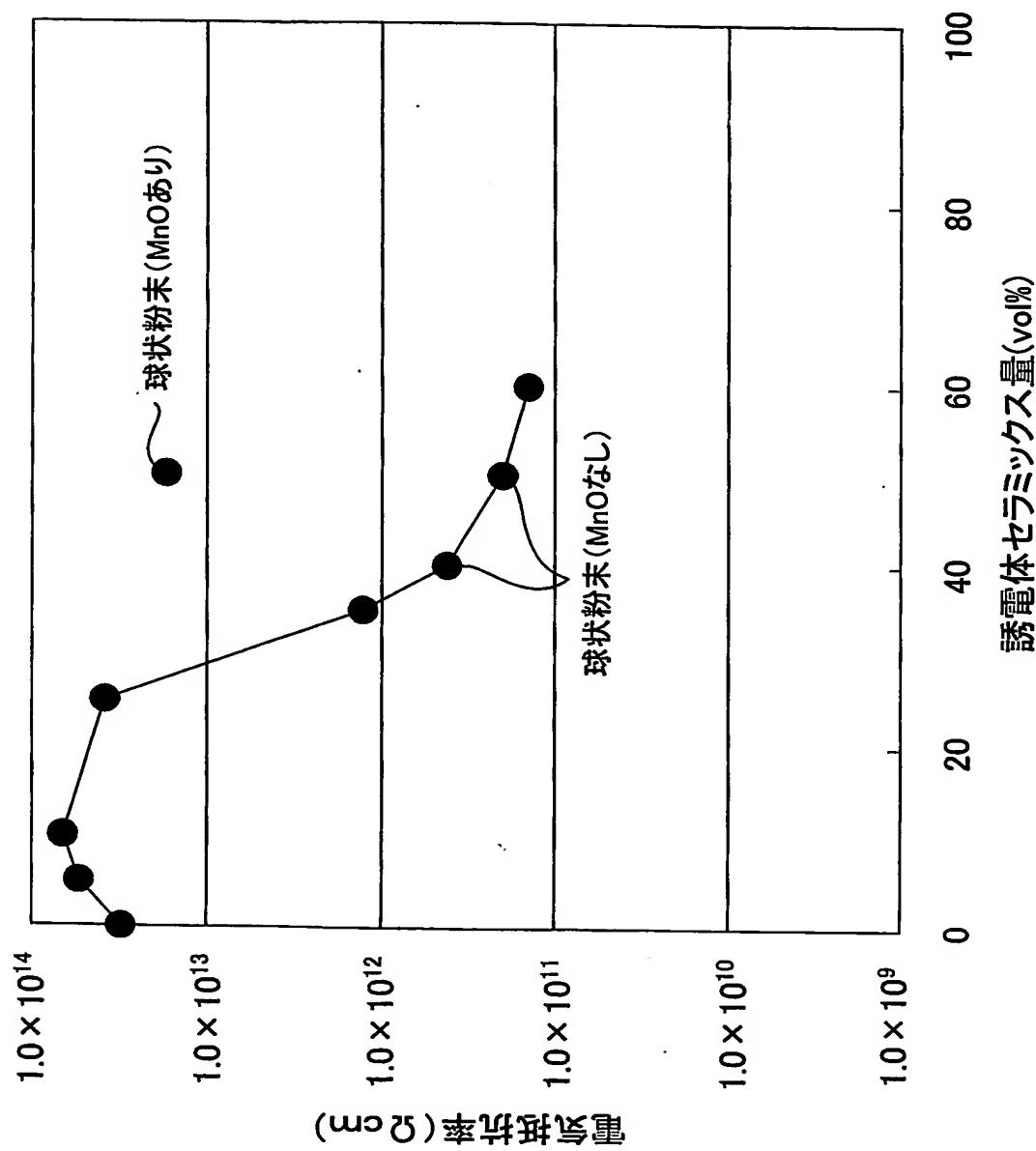
1/16

第1図



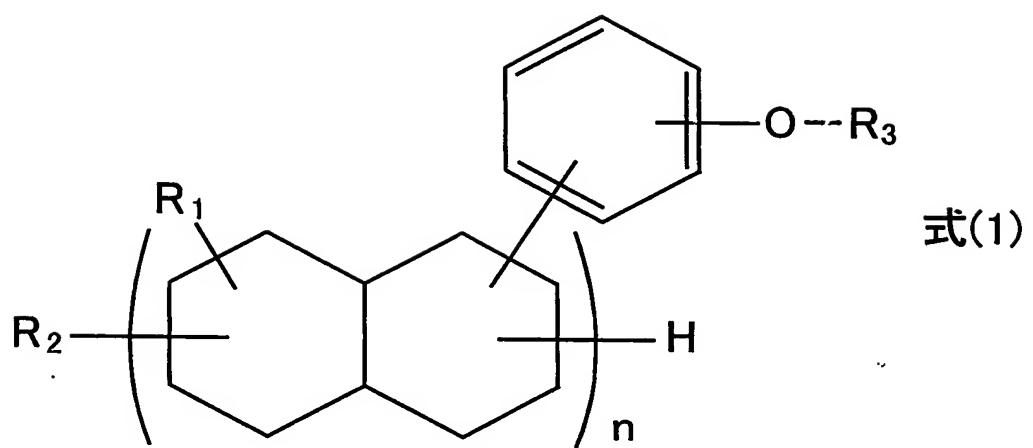
2/16

第2図



3/16

第3図



4/16

第4図

R_1	R_2	R_3 H:ビニルベンジル(モル比)	n
メチル	ベンジル	0:100	3
メチル	ベンジル	5:95	3
メチル	ベンジル	60:40	3
メチル	ベンジル	40:60	3
メチル	ベンジル	20:80	3

5/16

第5図

	添加剤	添加量 (wt%)	アニール (°C)	誘電特性(2GHz) ε Q	絶縁抵抗 (Ω cm)	備考
第1実施例	MnCO ₃	0.15	1000	10.71	304	5.5×10^{13} 微粉碎した粉に添加・混合
比較例1	Bi ₂ O ₃	1.0	1000	14.43	290	4.5×10^{11} 微粉碎した粉に添加・混合
比較例2	SiO ₂	1.0	1000	11.36	335	2.9×10^{11} 微粉碎した粉に添加・混合
比較例3	CaCO ₃	1.0	1000	11.85	270	2.0×10^{11} 微粉碎した粉に添加・混合
比較例4	なし	—	1000	9.33	312	3.1×10^{10} —

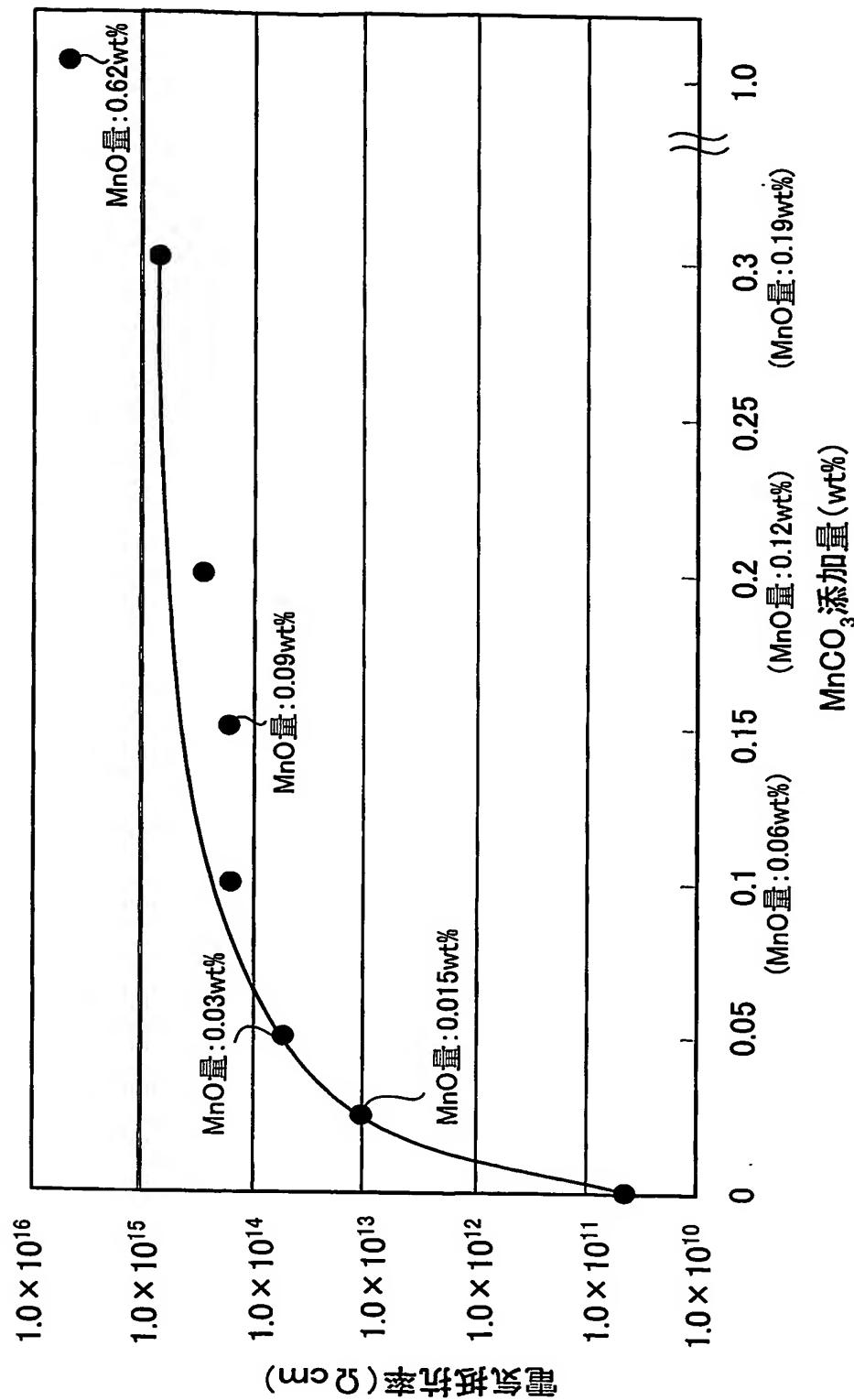
6/16

第6図

	添加剤	添加量 (wt%)	アニール (°C)	誘電特性(2GHz)		絶縁抵抗 (Ω cm)	備考
				ε	Q		
第2実施例	MnCO ₃	0.15	1100	12.10	355	9.9 × 10 ¹³	微粉碎した粉に添加・混合
第1実施例	MnCO ₃	0.15	1000	10.71	304	5.5 × 10 ¹³	微粉碎した粉に添加・混合
比較例5	Bi ₂ O ₃	1.0	1100	13.17	368	2.6 × 10 ¹¹	微粉碎した粉に添加・混合
比較例1	Bi ₂ O ₃	1.0	1000	14.43	290	4.5 × 10 ¹¹	微粉碎した粉に添加・混合
比較例6	SiO ₂	1.0	1100	10.80	365	1.4 × 10 ¹²	微粉碎した粉に添加・混合
比較例2	SiO ₂	1.0	1000	11.36	335	2.9 × 10 ¹¹	微粉碎した粉に添加・混合
比較例7	CaCO ₃	1.0	1100	11.92	310	1.4 × 10 ¹¹	微粉碎した粉に添加・混合
比較例3	CaCO ₃	1.0	1000	11.85	270	2.0 × 10 ¹¹	微粉碎した粉に添加・混合
比較例8	なし	-	1100	11.58	359	2.6 × 10 ¹⁰	-
比較例4	なし	-	1000	9.33	312	3.1 × 10 ¹⁰	-

7/16

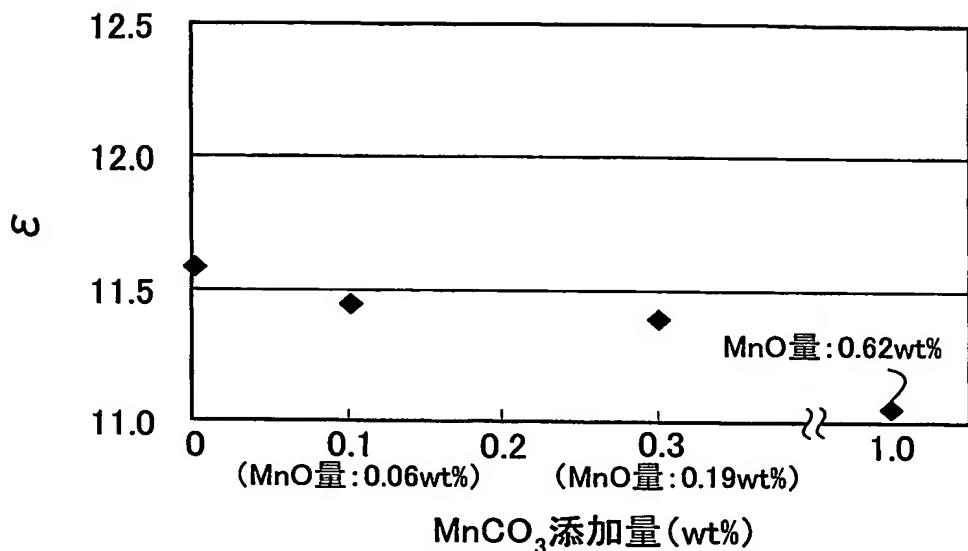
第7図



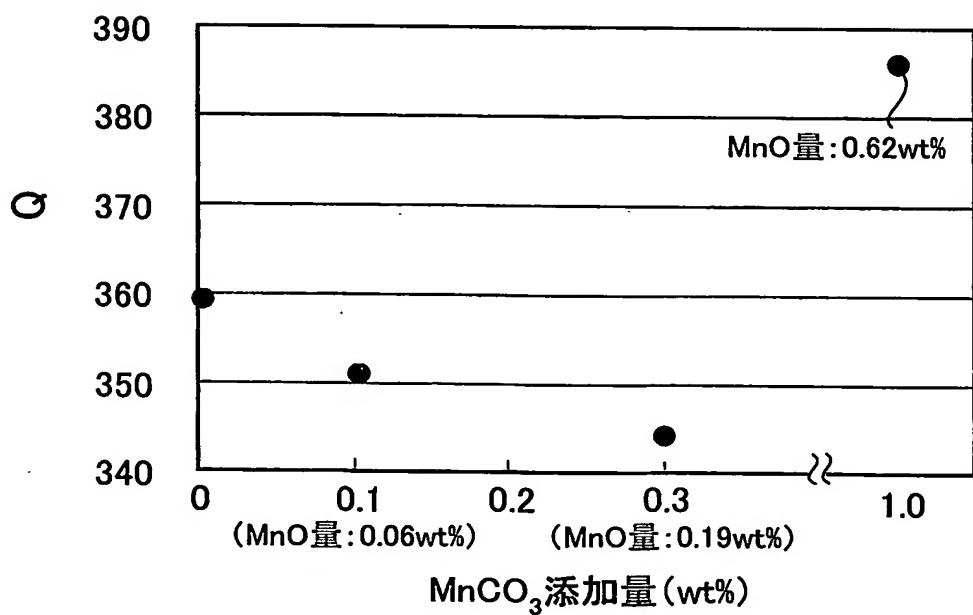
8/16

第8図

(a)

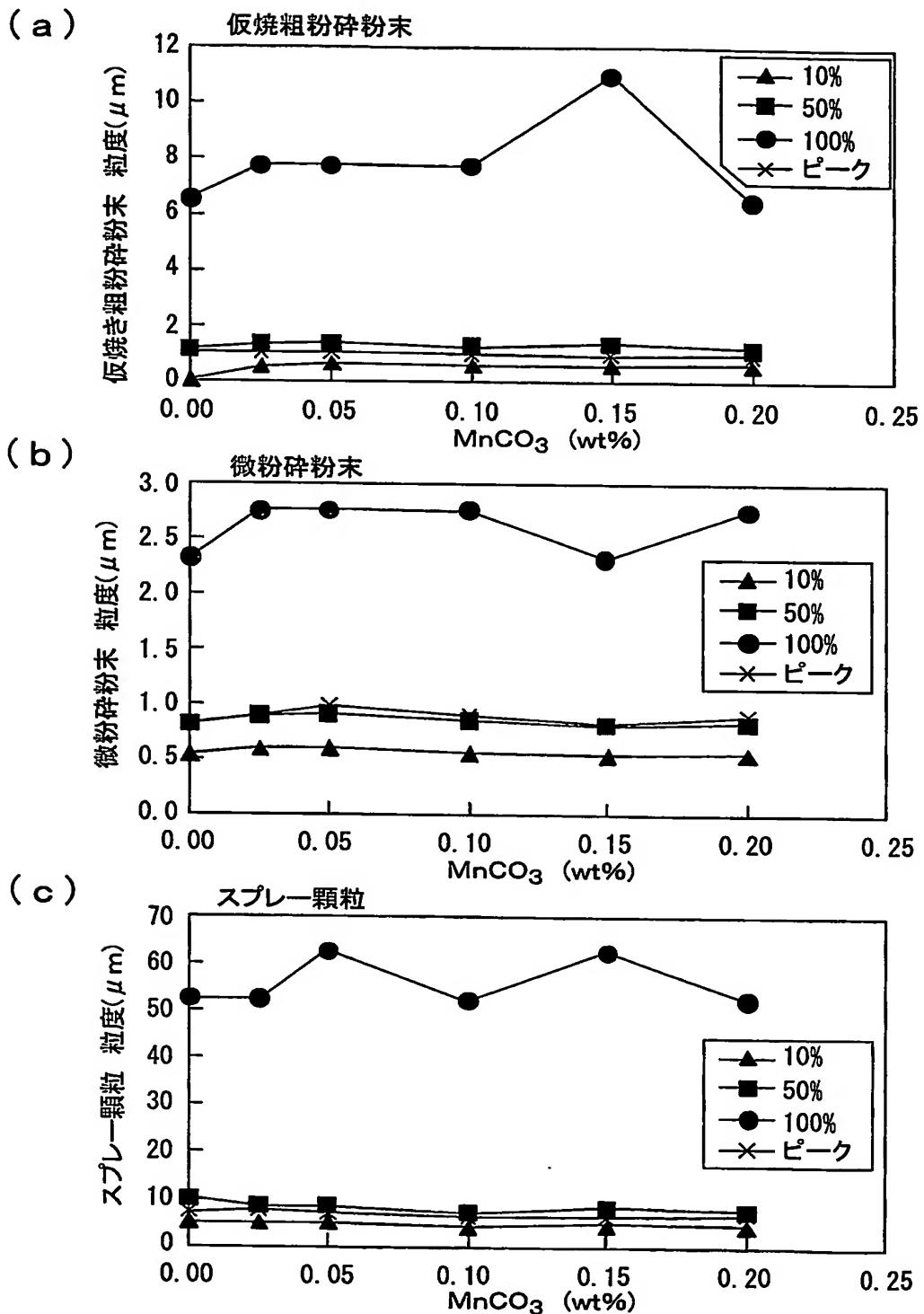


(b)



9/16

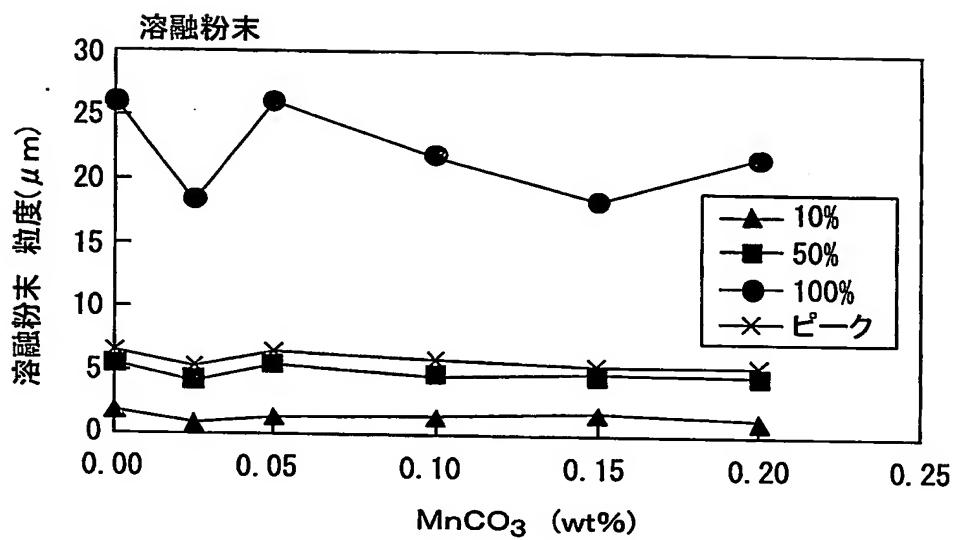
第9図



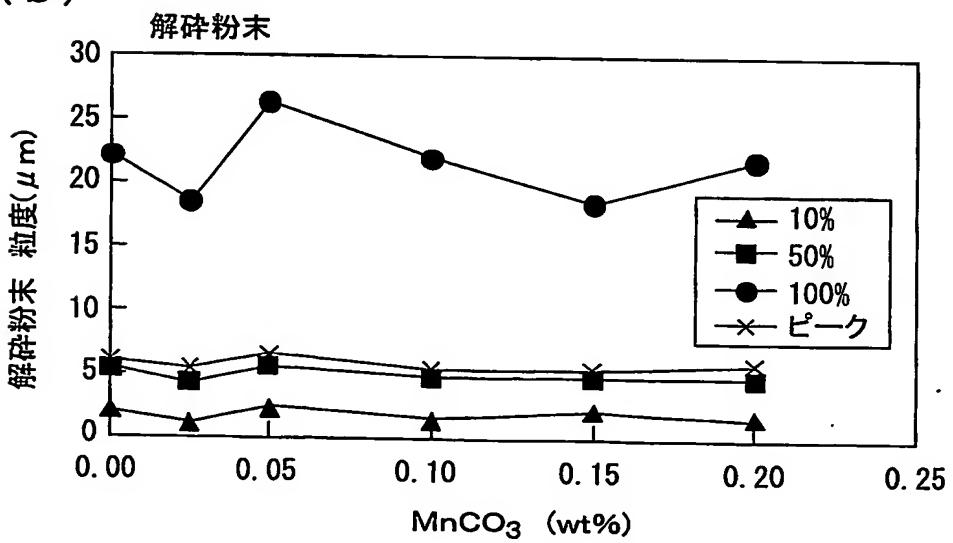
10/16

第10図

(a)



(b)



11/16

第11図

添加剤	添加量 (wt%)	アニール (°C)	誘電特性(2GHz)		絶縁抵抗 (Ω cm)	備考
			ε	Q		
MnCO ₃	0.05	1100	11.73	354	2.7×10^{13}	微粉碎した粉に添加・混合
MnCO ₃	0.10	1100	11.44	351	3.4×10^{13}	微粉碎した粉に添加・混合
MnCO ₃	0.15	1100	12.10	355	9.9×10^{13}	微粉碎した粉に添加・混合
MnCO ₃	0.20	1100	11.47	352	4.6×10^{13}	微粉碎した粉に添加・混合

12/16

第12図

添加剤	添加量 (wt%)	アニール (°C)	誘電特性(2GHz) ϵ	Q	絶縁抵抗 (Ω cm)	備考
$MnCO_3$	0.05	1150	12.18	363	2.6×10^{13}	微粉碎した粉に添加・混合
$MnCO_3$	0.10	1150	12.07	359	2.2×10^{13}	微粉碎した粉に添加・混合
$MnCO_3$	0.15	1150	12.21	358	3.3×10^{13}	微粉碎した粉に添加・混合
$MnCO_3$	0.20	1150	11.64	347	2.4×10^{13}	微粉碎した粉に添加・混合

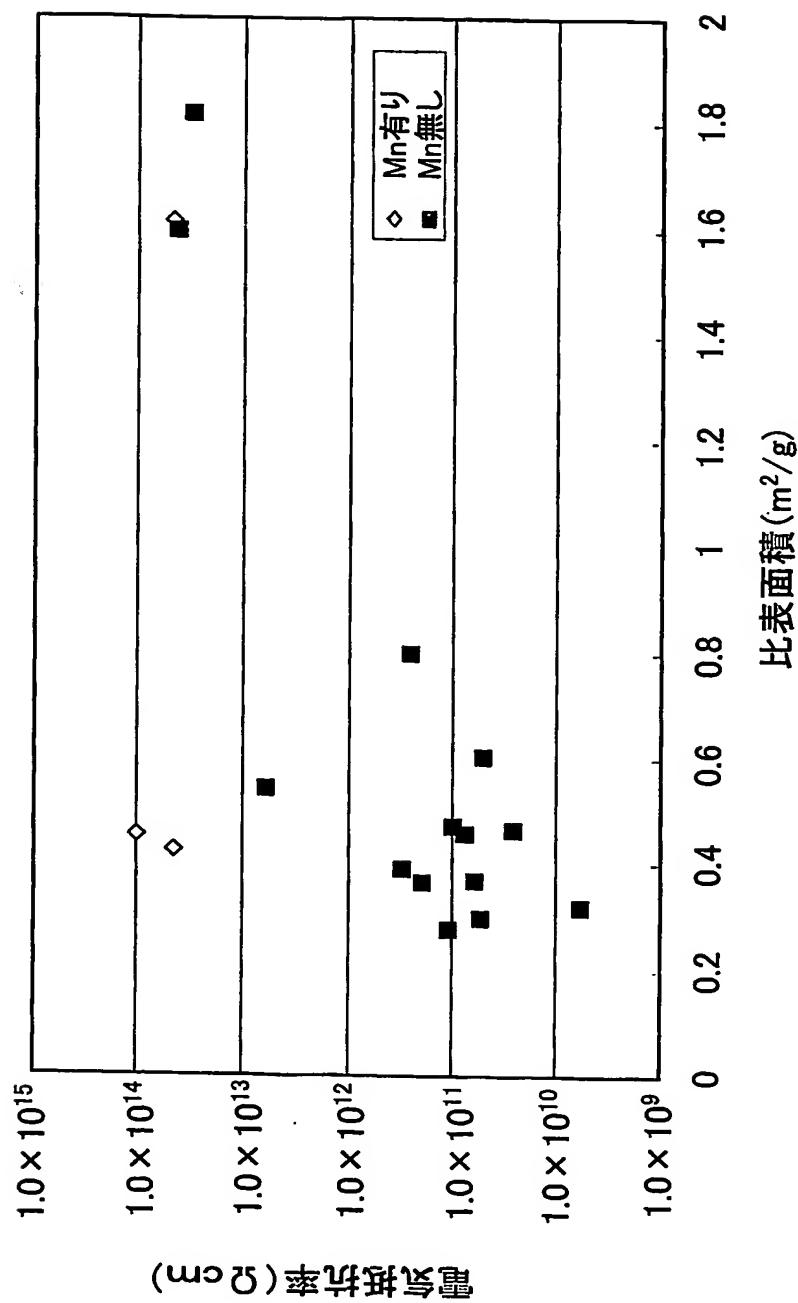
13/16

第13図

	組成 (wt%)				添加剤 (wt%)	粉末の 種類	球状度	比表面積 (m ² /g)	電気抵抗率 (Ω cm)	備考	
	BaO	Nd ₂ O ₃	TiO ₂	Bi ₂ O ₃							
1	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.97	0.459	7.7×10^{10}	最終組成にMnOなし	
2	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.98	3.436	5.1×10^{10}	最終組成にMnOなし	
3	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.85	2.688	1.0×10^{11}	最終組成にMnOなし	
4	16.596	38.863	41.702	—	—	球状粉末	0.92	3.097	6.1×10^{12}	最終組成にMnOなし	
5	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.88	1.824	5.8×10^9	最終組成にMnOなし	
6	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.99	1.702	5.3×10^{10}	最終組成にMnOなし	
7	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.92	2.097	6.1×10^{10}	最終組成にMnOなし	
8	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.83	1.570	1.1×10^{11}	最終組成にMnOなし	
9	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.81	2.235	3.1×10^{11}	最終組成にMnOなし	
10	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.96	2.092	2.0×10^{11}	最終組成にMnOなし	
11	18.932	41.188	39.88	—	—	破碎粉末	0.72	1.600	4.3×10^{13}	最終組成にMnOなし	
12	18.932	41.188	39.88	—	—	破碎粉末	0.63	1.819	3.1×10^{13}	最終組成にMnOなし	
13	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.94	0.465	2.6×10^{10}	最終組成にMnOあり	
14	18.932	41.188	39.88	—	Bi ₂ O ₃ 0.15	球状粉末	0.87	0.798	2.6×10^{11}	最終組成にMnOなし	
15	16.596	38.863	41.702	2.751	0.088	—	破碎粉末	0.61	1.617	4.7×10^{13}	最終組成にMnOあり
16	16.596	38.863	41.702	2.751	0.088	—	球状粉末	0.83	0.426	4.5×10^{13}	最終組成にMnOあり
17	18.932	41.188	39.88	—	MnCO ₃ 0.15	球状粉末	0.90	0.454	9.9×10^{13}	最終組成にMnOあり	

14/16

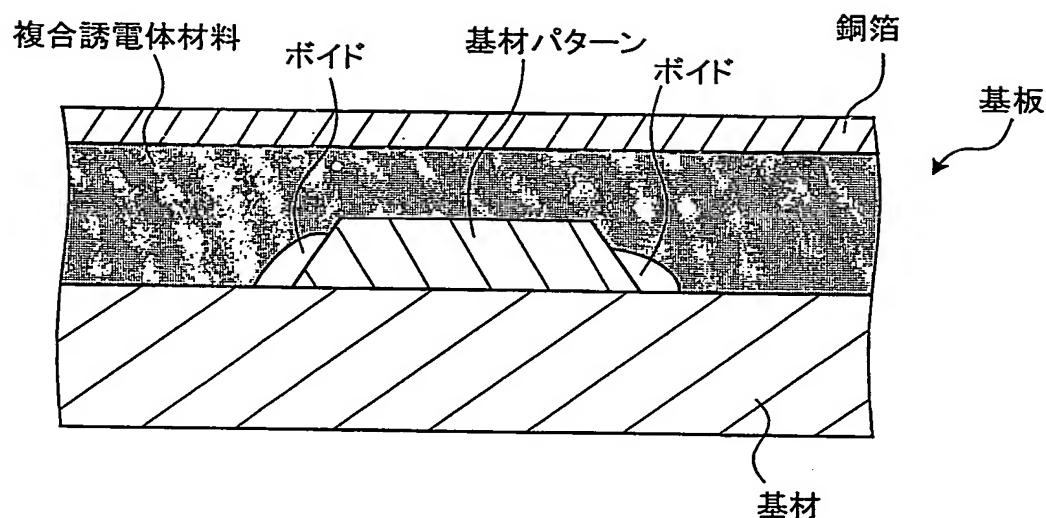
第14図



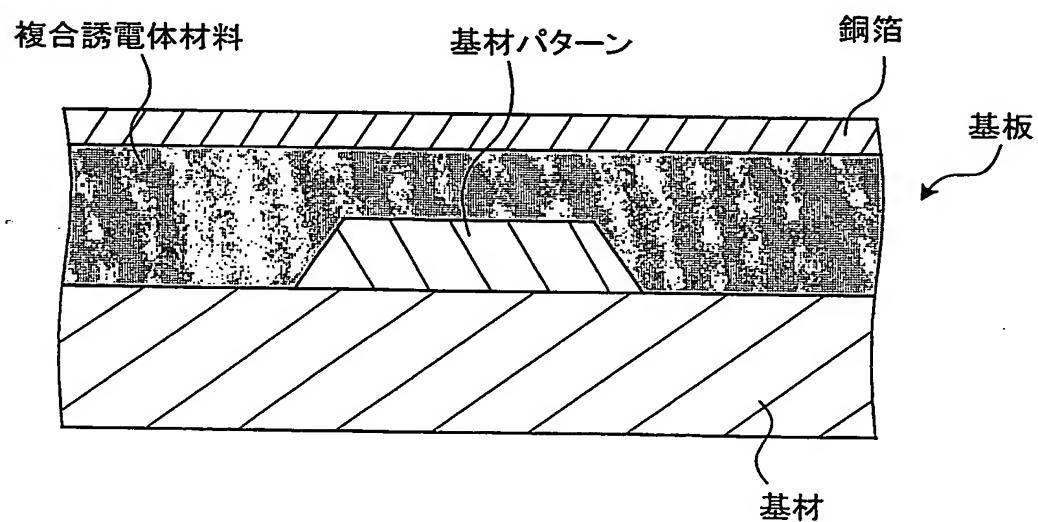
15/16

第15図

(a) 破碎粉末



(b) 球状粉末



16/16

第16図

アニール (°C)	誘電特性(2GHz)		絶縁抵抗 電気抵抗率 (Ω cm)	備考
	ϵ	Q		
1000	11.76	359	4.5×10^{13}	MnCO ₃ は混合時に添加

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/17000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' C08L101/00, C08K3/22, H01B3/00, H01B3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' C08L101/00-101/16, C08K3/22, H01B3/00-3/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-069712 A (Kyocera Corp.), 12 March, 1996 (12.03.96), Claims; Par. Nos. [0017], [0019] to [0020] (Family: none)	1-13, 15-20 14
X	EP 1262450 A1 (TDK Corp.), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims; Par. Nos. [0060], [0062], [0066] & JP 2003-104790 A Claims; Par. Nos. [0028] to [0029], [0031], [0039]	1-13, 15-20 14
Y	JP 09-031006 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims; Par. Nos. [0001], [0068] (Family: none)	14 1-13, 15-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2004 (02.04.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/17000

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 1113459 A2 (TDK Corp.), 04 July, 2001 (04.07.01), Claims; Par. Nos. [0037] to [0038] & JP 2001-187831 A Claims	14 1-13, 15-20
P,A	JP 2003-213146 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 05-234420 A (TDK Corp.), 10 September, 1993 (10.09.93), Claims (Family: none)	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/17000

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Since a composite dielectric material in claim 1 is disclosed in JP 08-069712 A and EP 1262450 A1, it is not clearly novel. Therefore, since the composite dielectric material makes no contribution over the prior art, it is not a special technical feature. Consequently, since there exists no special technical feature common to all the claims, claims 1-20 do not clearly fulfill the requirement of unity of invention.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/17000

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08L101/00, C08K 3/22, H01B 3/00, H01B 3/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08L101/00-101/16, C08K 3/22, H01B 3/00-3/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 08-069712 A (京セラ株式会社) 1996. 0	1-13, 15-20
Y	3. 12 特許請求の範囲、【0017】、【0019】-【0020】 (ファミリーなし)	14
X	EP 1262450 A1 (TDK Corporation) 2002. 12. 04 claims、【0060】、【0062】、【0066】 & JP 2003-104790 A	1-13, 15-20
Y	特許請求の範囲、【0028】-【0029】、【0031】、【0039】	14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J 2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y A	JP 09-031006 A (昭和高分子株式会社) 1997. 02. 04 特許請求の範囲、【0001】、【0068】(ファミリーなし)	14 1-13,15-20
Y A	EP 1113459 A2 (TDK Corporation) 2001. 07. 04 claims、【0037】-【0038】 & JP 2001-187831 A 特許請求の範囲	14 1-13,15-20
PA	JP 2003-213146 A (古川電気工業株式会社) 2003. 07. 30 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 05-234420 A (ティーディーケイ株式会社) 1993. 09. 10 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1記載の複合誘電体材料は、JP 08-069712 AおよびEP 12 62450 A1に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。よって、該複合誘電体材料は先行技術の域を出ないから、特別な技術的事項ではない。そうしてみると、請求の範囲の全てに、共通の特別な技術的事項は存在しないから、請求の範囲1-20は、発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。